ZUR RELATIVEN ABSTUFUNG DER STÄRKE DER ZWISCHEN-MOLEKULAREN WECHSELWIRKUNG DES CHLORWASSERSTOFFS MIT VERSCHIEDENEN ORGANISCHEN SUBSTANZEN.

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg.

Vorgelegt von
Dipl.-Chem. Adolf E c h t e
geboren zu Köln

- Würzburg 1955 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543517_0030

Eingereicht am 14. Oktober 1955

ZUR RELATIVEN ABSTUFUNG DER STÄRKE DER ZWISCHENMOLEKULAREN WECHSELWIRKUNG DES CHLORWASSERSTOFFS MIT VERSCHIEDENEN ORGANISCHEN SUBSTANZEN.

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg.

Vorgelegt von
Dipl.-Chem. Adolf E c h t e
geboren zu Köln

- Würzburg 1955 -

1. Referent: Priv.Doz. Dr. W. Strohmeier
2. Referent: Prof. Dr. G. Briegleb

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1955

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1954 und 1955 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. B r i e g l e b , schulde ich großen Dank für seine großzügige Förderung und Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Priv.Doz. Dr. W. S t r o h m e i e r danke ich für viele Anregungen und klärende Diskussionen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

- Meiner Frau gewidmet -

I. Einleitende Bemerkungen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit organischer Reaktionen ist, wie die experimentelle Erfahrung zeigt, weitgehend von dem benutzten Lösungsmittel abhängig. Dieses wirkt also auf die Aktivierungsenergie ein, die zur Auslösung dieser Reaktion erforderlich ist, und muß also in irgend einer Weise mit den Reaktionspartnern in Wechselwirkung treten. Die möglichen Grundlagen dieser Wechselwirkung etwas näher zu beleuchten, soll das Ziel der vorliegenden Ausführungen sein.

Macht man die Annahme, daß sich das Lösungsmittel zunächst an einen der Reaktionspartner anlagert, und daß die Folgereaktion aus dieser Anlagerungsverbindung heraus erfolgt, so kann, wenn auch nur qualitativ, der Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsmechanismus verstanden werden. Je nach der Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem Reaktionspartner A wird bei diesem die Polarität der weiterreagierenden (C-X)-Bindung verändert werden. Jede derartige Polaritätsänderung kann von Einfluß auf die Aktivierungsenergie sein, die zur Lösung der (C-X)-Bindung erforderlich ist.

Will man somit den Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen unter dem Gesichtspunkt der zwischenmolekularen Wechselwirkung der wechselwirkenden Komponenten diskutieren, so muß zunächst einmal die relative Abstufung der zwischenmolekularen Wechselwirkung einfach gebauter organischer Verbindungen in Bezug auf eine bestimmte Komponente A wenigstens in großen Zügen bekannt sein.

Andererseits ist es im Rahmen anderer, zur Zeit im hiesigen Institut in Angriff genommener Untersuchungen (Lit.2) von Bedeutung zu wissen, wie groß die zwischenmolekulare Wechselwirkung vorallem der Äther mit bestimmten Verbindungen ist.

Eine kritische Literaturdurchsicht zeigt, daß eine Parallelität zwischen der Basenionisierungskonstanten K_{bi} einer organischen Substanz D und ihrer zwischenmolekularen Wechselwirkung mit speziellen Komponenten A zu bestehen scheint.

Vergleicht man Gleichung (1), welche die Anlagerung eines Protons an die Base D wiedergibt, mit Gleichung (1a) für die Wechselwirkung der Base D mit der Komponente HCl, so ergibt sich durchaus die Möglichkeit, daß für beide Reaktionen die relative Abstufung der Tendenz zur Bildung von (DH^+) bzw. (DHCl) für verschiedene Substanzen D die gleiche ist.

$$D + (HCl)_{solv} \rightleftharpoons (DH^+)_{solv} + (Cl^-)_{solv} \qquad (1)$$

$$D + HCl \rightleftharpoons (DHCl) \qquad (1a)$$

Der prinzipielle Unterschied zwischen Gleichung (1) und (1a) besteht darin, daß es nach Gleichung (1) zu einer Sprengung der HCl-Bindung kommt, während nach Gleichung (1a) HCl nur angelagert wird. Als Maß für die Tendenz der Verbindung D in DH^+ überzugehen, wird allgemein die Basenionisierungskonstante K_{bi} oder die Basenkonstante K_b genommen.

Als Maß für die Tendenz der Substanz D nach Gleichung (1a) HCl anzulagern, kann die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion genommen werden. Allerdings ist dieses Verfahren nur zulässig, wenn es sich um die Ausbildung stöchiometrisch wohl definierter Verbindungen handelt. Der Gleichung (1a) entspricht eine Gleichgewichtskonstante K_{DHCl}. Diese Gleichgewichtskonstante ist nach Gleichung (1c) direkt mit der freien Reaktionsenthalpie gekoppelt.

$$\Delta G = - RT \ln K_{DHCl} \qquad (1c)$$

Es kann somit die freie Reaktionsenthalpie ΔG als Maß für die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen genommen werden. Kommt es jedoch nicht zur Ausbildung stöchiometrisch definierter Molekülverbindungen, dann entfällt die Grundlage für das Massenwirkungsgesetz. Dennoch liefert die Thermodynamik auch hier ein (relatives) Maß für die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung verschiedener Moleküle, die in den Chemischen Potentialen einer festgehaltenen Substanz A in seiner Lösung in Substanzen D besteht, vorausgesetzt, daß es gelingt, die Lösungen in vergleichbaren Zuständen zu betrachten. Es gilt dann

$$\Delta\mu = \mu_{i1} - \mu_{i2} = RT \ln (p_{i1}/p_{i2}) \qquad (2)$$

und die Differenz $\Delta\mu$ stellt die reversible Überführungsarbeit des Stoffes i aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 dar. Wählt man als Zustand 1 eine ideal verdünnte Lösung, als Zustand 2 den idealen Gaszustand, dann hat man zwei vergleichbare Zustände, deren Chemische Potentialdifferenz zum Vergleich der Stärken der zwischenmolekularen Wechselwirkung der Substanzen j in den Mischungen i-j dienen kann. $\Delta\mu$ ist somit ein Maß für das Grundpotential der Komponente i in verschiedenen Lösungen (Lit.1).

II. Problemstellung.

In der vorliegenden Arbeit war im Anschluß an eine vorangegangene Arbeit (Lit.3) die relative Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung einer Reihe von Äthern und anderer spezieller organischer Verbindungen experimentell zu messen. Als experimentelles Verfahren wurde in Analogie zu BROWN und BRADY (Lit.4) die Messung des Partialdruckes von HCl über einer Mischung von 20 Molen n-Heptan und einem Mol der Substanz D gewählt, wobei Chlorwasserstoff als Komponente A fungiert.

Durch Bestimmung der Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung der Substanzen D mit HCl in Heptanlösung in einem größeren Temperaturbereich sollte gezeigt werden, ob die relative Abstufung der Stärke dieser Wechselwirkungen in einer Reihe von Substanzen D - hauptsächlich Äther - eine Funktion der Temperatur ist, oder ob über einen größeren Temperaturbereich hinweg diese relative Abstufung im wesentlichen erhalten bleibt.

An Hand thermodynamischer Überlegungen war zu zeigen, wie die experimentell beobachteten Kurven, z.B. die positiven oder negativen Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz interpretiert werden können.

Weiter war der Einfluß einfacher Substituenten auf die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung zwischen den Substanzen D und HCl zu untersuchen und die dabei auftretenden Gesetzmäßigkeiten herauszuarbeiten.

III. Experimenteller Teil.

Nachdem in einer vorhergehenden Arbeit gezeigt worden ist, daß die von BROWN und BRADY (Lit.4) angegebene Methode zur Bestimmung der relativen Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung organischer Verbindungen mit HCl auch auf Äther angewendet werden kann, wurden nach diesem Verfahren weiterhin die folgenden Substanzen untersucht:

1. Tetrahydrofuran
2. Tetrahydropyran
3. Diäthyläther
4. Di-n-propyläther
5. Di-n-butyläther
6. Dioxan
7. Dibenzyläther
8. Diäthylsulfid
9. ß,ß'-Dichlordiäthyläther
10. o.-Nitrotoluol
11. Nitrobenzol
12. Anisol
13. Diphenyläther
14. Salpetersäureäthylester
15. Tetrachlorkohlenstoff

1. Meßprinzip.

Es wurde eine Hochvakuumapparatur nach STOCK verwendet. Sie bestand aus sechs Hauptteilen. Diese dienten

1. zum Aufbewahren und Abmessen des Lösungsmittels Heptan,
2. zum Aufbewahren und Abmessen des jeweiligen Donators,
3. zum Aufbewahren und Abmessen des Chlorwasserstoffs,
4. zur Herstellung reinen und trockenen Chlorwasserstoffs,
5. zur Messung des Dampfdrucks der Gemische und
6. zur Entnahme der Gemische aus der Apparatur.

Die Abmessung der Menge erfolgte bei HCl durch p-v-T-Messungen, bei leichtflüchtigen Flüssigkeiten, die isotherm destillierbar waren, durch Messung ihres Volumens, bei schwerflüchtigen durch Einwiegen. Ein Tieftemperaturthermostat erlaubte die Messung des Dampfdruckes der Gemische bei verschiedenen tiefen Temperaturen.

Der prinzipielle Aufbau der Apparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

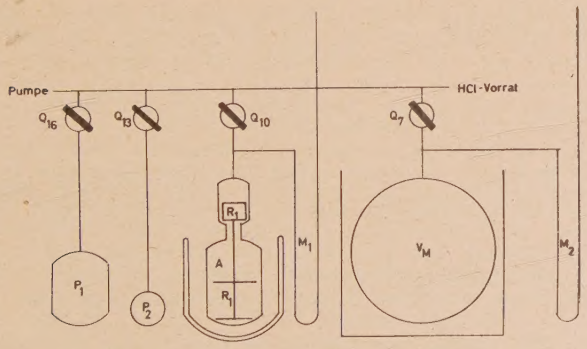

Abb. 1 Schema der Meßanordnung.

In dem Pyknometer P_1 befindet sich eine abgemessene Menge absolut trockenen n-Heptans, im Pyknometer P_2 eine abgemessene Menge der trockenen Substanz D. In dem bekannten Volumen v_M befindet sich trockener HCl unter dem Druck p bei der Temperatur T. Man destilliert zunächst Heptan, dann die Substanz D und schließlich HCl isotherm in das Meßgefäß A. Man läßt auftauen und rührt kräftig mit dem Hubrührer R_1. Dann wird unter das Meßgefäß ein Kältebad konstanter, bekannter Temperatur gebracht, Temperaturausgleich abgewartet und unter Rühren der Druck am Monometer M_1 abgelesen.

2. Substanzen.

a. Chlorwasserstoff.

Zur Herstellung und Aufbewahrung größerer Mengen gasförmigen Chlorwasserstoffs diente die Apparatur von Abbildung 2.

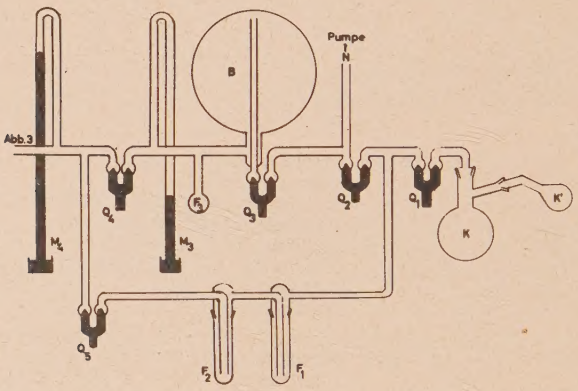

Abb.2. Apparatur zur Herstellung und Aufbewahrung größerer Mengen trockenen Chlorwasserstoffs.

In dem Rundkolben K, der etwa 1 l faßte, befand sich 1/2 Mol NH_4Cl p.a., das vor dem Einfüllen 12 Stunden im Vakuum bei 60° über P_2O_5 getrocknet worden war. In der Schwenkbirne K' befand sich 1 Mol 100%iger Schwefelsäure, die aus reiner konzentrierter und rauchender durch Mischen gewonnen worden war. Die Konzentrationen wurden vor und nach der Mischung durch Titration kontrolliert.

Nach Entlüften der Substanzen durch wiederholtes Einfrieren, Abpumpen und nachträgliches Auftauen wurde die Schwefelsäure bei geöffnetem Ventil Q_1 durch Drehen der Birne K' allmählich zum Ammonchlorid gegeben und das entstehende Gas mit flüssiger Luft in der Falle F_1 kondensiert. Nach Beendigung der Entwicklung des Gases wurde Q_1 geschlossen, die Kühlung bei F_1 durch eine Falle mit CO_2/Methanol ersetzt und F_2 mit flüssiger Luft gekühlt. Dadurch sublimierte HCl nach F_2, und mitgerissene schwerer flüchtige Verunreinigungen, etwa Spuren von H_2SO_4, SO_3 oder H_2O, wurden zurückgehalten. Befand sich der größte Teil des HCl in F_2, dann wurde auch hier die flüssige Luft durch CO_2/Methylalkohol ersetzt und das Gas nach F_3 sublimiert.

Als sich die Hälfte des Gases in F_3 gesammelt hatte, wurde Q_1 geschlossen und das Gas in den 10 l-Kolben B expandiert. Der Druck in B konnte an dem Manometer M_3 abgelesen werden, das gleichzeitig als Sicherheitsventil diente. Ventil Q_3 dient zum besseren und schnelleren Evakuieren von B über die Nebenleitung N.

b. n-Heptan.

Das technische Produkt der BASF Ludwigshafen wurde mit Chlorsulfonsäure (50ccm auf 1 l) 6 Stunden am Rückfluß gekocht, dann abdestilliert, dreimal mit Natronlauge, und zwölfmal mit Wasser gewaschen, 24 Stunden mit $CaCl_2$ vorgetrocknet und endlich mit flüssiger Natrium-Kalium-Legierung behandelt. Das trockene Produkt wurde genau rektifiziert (Sdp. 98,3° korr.) und in einer Umlaufapparatur nochmals mit Na/K-Legierung behandelt. Der Brechungsindex war $n_D^{20} = 1{,}3884$.

c. Diäthyläther.

Diäthyläther p.a. der Firma Merck, Darmstadt wurde erst mit $CaCl_2$, dann mit Na/K-Legierung getrocknet, rektifiziert (Sdp.34,5°) und ebenfalls in einer Umlaufapparatur mit Na/K-Legierung behandelt. $n_D^{20} = 1{,}3532$.

d. Di-n-propyläther, Di-n-butyläther, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Dioxan.

Die technisch reinen Produkte wurden 24 Stunden mit festem KOH stehen gelassen, von der wasserhaltigen unteren Schicht dekantiert, dieses Verfahren wiederholt, die Äther rektifiziert und in der Umlaufapparatur mit Na/K-Legierung endgültig getrocknet. Physikalische Konstanten siehe Tabelle 1.

e. Anisol, Dibenzyläther.

Die technisch reinen Produkte wurden mehrfach fraktioniert destilliert, mit $CaCl_2$ vorgetrocknet, in der Kälte mit Na/K-Legierung getrocknet, dekantiert und im Vakuum fraktionniert destilliert.

f. ß,ß'-Dichlordiäthyläther.

Das technisch reine Produkt wurde im Vakuum destilliert, 15 Minuten mit P_2O_5 geschüttelt, dekantiert und im Vakuum fraktionniert.

g. Diäthylsulfid.

Das technisch reine Produkt wurde mit etwas Quecksilberoxyd und P_2O_5 3 Stunden am Rückfluß erhitzt, abdestilliert und fraktionniert. Nach dieser Behandlung war der üble Geruch des Ausgangspräparates weitgehend verschwunden.

h. Tetrachlorkohlenstoff.

Tetrachlorkohlenstoff p.a. (MERCK) wurde mit P_2O_5 in einer Umlaufapparatur getrocknet.

i. Salpetersäureäthylester.

Das technisch reine Produkt wurde mit $CaCl_2$ getrocknet und fraktionniert destilliert.

j. Nitrobenzol, o.-Nitrotoluol.

Die technisch reinen Produkte wurden mit $CaCl_2$ getrocknet und im Vakuum fraktionniert destilliert.

k. Diphenyläther.

Das technisch reine Produkt wurde im Vakuum fraktionniert destilliert und das Destillat fraktionniert erstarren gelassen.

Tabelle 1.

Physikalische Konstanten der Materialen.

Nr.	Substanz	Sdp_{760}	Sdp_{13}	n_D^{20}
0	n-Heptan	98,3	---	1,3884
1	Tetrahydrofuran	65,0	---	1,4087
2	Tetrahydropyran	87,3	---	1,4217
3	Diäthyläther	34,5	---	1,3532
4	Di-n-propyläther	90,5	---	1,3806
5	Di-n-butyläther	140,5	---	1,3990
6	Dioxan	100,8	---	1,4224
7	Dibenzyläther	---	164,5	1,5622
8	Diäthylsulfid	91,0	---	1,4434
9	ß,ß'-Dichlordiäthyläth.	178,5	66,5	1,4572
10	o.-Nitrotoluol	---	85,6	1,5469
11	Nitrobenzol	---	83,5	1,5526
12	Anisol	152,9	60,3	1,5182
13	Diphenyläther	---	121,5	---
14	Äthylnitrat	88,5	---	1,3856
15	Tetrachlorkohlenstoff	76,5	---	1,4601

3. Dichte der Substanzen als Funktion der Temperatur.

Soweit erforderlich, wurde von den einzelnen Substanzen die Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Es wurde dazu ein 25 ml-Pyknometer verwendet. Alle Wägungen sind auf den leeren Raum reduziert. Die Dichte wurde bei sechs bis acht verschiedenen Temperaturen zwischen 14° und 26° C bestimmt und zwischen den erhaltenen Werten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate linear interpoliert. Das Ergebnis waren folgende Gleichungen:

Tabelle 2.

Gleichungen zur Berechnung der Dichte der Substanzen.

Substanz	Gleichung	
Tetrahydrofuran	$d = 0,9096 - 0,00110t$	(3)
Tetrahydropyran	$d = 0,9018 - 0,00093t$	(4)
Diäthyläther	$d = 0,7363 - 0,00114t$	(5)
Di-n-propyläther	$d = 0,7645 - 0,00089t$	(6)
Di-n-butyläther	$d = 0,7854 - 0,00086t$	(7)
Dioxan	$d = 1,0558 - 0,00111t$	(8)
Diäthylsulfid	$d = 0,8581 - 0,00106t$	(9)
Anisol	$d = 1,0110 - 0,00092t$	(10)
Salpetersäureäthylester	$d = 1,1352 - 0,00138t$	(11)
Tetrachlorkohlenstoff	$d = 1,6329 - 0,00195t$	(12)
n-Heptan	$d = 0,7006 - 0,00084t$	(13)

Aus den Gleichungen der Tabelle 2 errechnen sich Dichten, die in der vierten Dezimale um ±2 bis 3 Einheiten unsicher sind.

4. Apparatur.

Es wurde eine Hochvakuumapparatur nach STOCK mit Quecksilberventilen verwendet. Sie ist in Abb.3 schematisch dargestellt. Vor Benutzung wurde sie durch mehrmaliges Abheizen im Hochvakuum getrocknet.

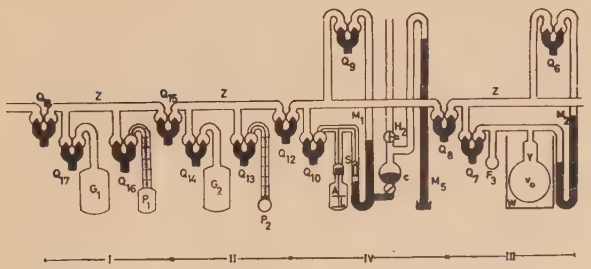

Abb.3. Hochvakuumapparatur zur Messung der Dampfdrucke von Mischungen.

a. Bestimmung der Molzahl des Heptans.

Der Teil I in Abb.3 dient zur Aufbewahrung und Abmessung des Heptans. Das Vorratsgefäß G_1, das durch das STOCKsche Ventil Q_{17} von der Hauptleitung getrennt ist, enthält optisch reines Heptan über Na/K-Legierung. Die Abmessung bestimmter Mengen Heptans erfolgt in dem durch Auswiegen mit Quecksilber geeichten Pyknometer P_1. Man verfährt folgendermaßen:

Man schließt die Ventile Q_{15} und Q_{18}, nachdem die Leitung zwischen ihnen auf Hochvakuum gebracht worden ist, kühlt das Heptan in G_1 mit einer Kältemischung auf -78^0 ab und öffnet die Ventile Q_{16} und Q_{17}. Dann verlegt man die Kühlung nach P_1 und läßt G_1 warm werden. Die Kühlung von P_1 mit flüssiger Luft ist nicht anzuraten, weil hierbei stets merkliche Mengen Quecksilber mit in das Meßgefäß gelangen und außerdem bei Einfrieren oder Auftauen Gefahr besteht, daß das Gefäß reißt. Ist genug Heptan nach P_1 gelangt, dann schließt man Q_{16} und kühlt G_1, um die Heptanreste, die sich noch in der Hauptleitung befinden, nach G_1 zurückzubringen.

Zur Bestimmung des Heptanvolumens in D_1 wird dieses bis über die graduierte Kapillare in ein Wasserbad bekannter Temperatur gebracht. Nach Temperaturausgleich wird der Stand des Meniskus in der graduierten Kapillare mit Hilfe einer Lupe abgelesen. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Temperatur des Bades immer etwas unter Zimmertemperatur liegt, damit keine Flüssigkeit in den Ventil-

ansatz destilliert und sich so der Messung entzieht. Kennt man das Volumen des Pyknometers als Funktion der Skalenteile der Graduierung und die Dichte der Flüssigkeit als Funktion der Temperatur, dann ist die Masse der Flüssigkeit im Pyknometer sofort anzugeben. Wegen der Dichte des Heptans vergleiche man Tabelle 2, das Volumen des immer benutzten Heptan-Pyknometers P_1 wird durch Gleichung (14) beschrieben:

$$v_1 = 17{,}979 - 0{,}498\ s; \quad \Delta v = \pm 0{,}003 \qquad (14)$$

Die Herstellung dieses und der übrigen verwendeten Pyknometer geschah durch Anblasen einer Kugel geeigneter Größe an eine geeignete Kapillarpipette und Eichen der Skala durch Auswiegen mit Quecksilber.

Bei Messungen an Substanzen, deren Dampfdruck bei Zimmertemperatur so niedrig ist, daß sie sich nicht mehr isotherm destillieren lassen, wurde die Heptanmenge durch Einwiegen bestimmt. Zuerst wurde eine Stammlösung des gewünschten Gehaltes eingewogen, und dann von dieser ein Teil mit einer besonderen Vorrichtung direkt in das Meßgefäß eingewogen. Näheres siehe unterPunkt d (Seite 10).

b. Bestimmung der Molzahl der gelösten Substanz.

Die Aufbewahrung und Abmessung der gelösten Substanz geschieht in Teil II der Apparatur von Abb.3 auf analoge Weise wie die des Heptans. Ein Vorrat an Substanz befindet sich im Vorratsgefäß G_2.

Das Pyknometer P_2 besteht wie P_1 aus einer Kugel mit kalibriertem Kapillaransatz. Je nach Dichte und Molekulargewicht der zu untersuchenden Substanz wurden verschieden große Volumina benötigt, die zwischen 250 und 1050 mm^3 lagen. Hierzu wurden mehrere Gefäße P_2 benötigt, die den erforderlichen Bereich möglichst lückenlos überdecken sollten. Diese Gefäße wurden durch Anblasen einer Kugel gewünschter Größe an eine 0,2 ccm-Kapillarpipette hergestellt und ihr Volumen durch Auswiegen mit Quecksilber geeicht. Die Volumina der verwendeten 5 Gefäße gehorchten den folgenden Gleichungen:

$$v_2 = 0{,}3549 - 1{,}0004\ s; \quad \Delta v = \pm 0{,}0002 \qquad (15)$$

$$v_3 = 0{,}5967 - 0{,}986\ s; \quad \Delta v = \pm 0{,}0003 \qquad (16)$$

$$v_4 = 0{,}7209 - 0{,}990\ s; \quad \Delta v = \pm 0{,}0004 \qquad (17)$$

$$v_5 = 0{,}9393 - 0{,}988\ s; \quad \Delta v = \pm 0{,}0005 \qquad (18)$$

$$v_6 = 1{,}0868 - 0{,}972\ s; \quad \Delta v = \pm 0{,}0010 \qquad (19)$$

Wie aus diesen Angaben hervorgeht, haben die gemessenen Volumina selbst im ungünstigsten Falle eine Genauigkeit von 0,1 %.

c. Bestimmung der Molzahl des Chlorwasserstoffs.

Die Bestimmung der Molzahl des Chlorwasserstoffs erfolgte mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase. Es diente dazu ein bekanntes Volumen v_o von ungefähr 300 cm^3 Inhalt, das mit einem Manometer M_2 in Verbindung steht und mit einem Wasserbad auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte. Die Einzelheiten sind Abb. 3, Teil III, zu entnehmen.

Das Volumen v_o, ein Rundkolben ruhte in dem Wasserbad W, dessen Temperatur mit einem 1/10°-Thermometer abgelesen werden konnte. Die Drucke p wurden am Manometer M_2 mit einem Kathetometer von 0,05 mm Ablesegenauigkeit abgelesen.

Im Einzelnen verfährt man wie folgt: Der Chlorwasserstoff wurde bei geöffnetem Ventil Q_7 von Z her in die Falle F_3 destilliert, Q_7 geschlossen und auftauen gelassen. Als Kühlmittel ist hier flüssige Luft erforderlich.

Zur Eichung des Volumens v_o wurde auf analoge Weise der Rundkolben Y mit Ätherdampf unterhalb dessen Sättigungsdruckes gefüllt. Nach Ablesen des Druckes und der Temperatur wurde die Füllung in eine an Z angeschmolzene, in Abb.3 nicht gezeichnete Ampulle destilliert und diese unter Vakuum abgeschmolzen und gewogen. Dabei war es wichtig, daß sich die Ampulle in einem von Z absperrbaren Trakt kleinen Volumens mit einer Hilfsfalle befand. Der Äther wurde zunächst aus Y in diese Hilfsfalle mit flüssiger Luft destilliert. Dabei wurde er quantitativ kondensiert, aber es schlugen sich beträchtliche Mengen Quecksilber mit dem Äther nieder, die mitgewogen würden. Deshalb wurde nun gegen Z abgesperrt und der Äther mit einer Kältemischung aus CO_2 und Methanol in die Wägefalle destilliert. Hierbei war die mitgerissene Quecksilbermenge sehr gering und zu vernachlässigen. Zwar hat Äther bei dieser Temperatur noch einen Dampfdruck von etwa 1/2 mm Hg, doch war bei dem kleinen Volumen des Abschmelztraktes die deshalb nicht erfasste Menge zu vernachlässigen.

Nach Abwiegen der - vorher angeritzten - Ampulle wurde diese aufgesprengt, und nach Entfernen des Äthers konnte man die Glasreste zurückwiegen. Dabei war zu beachten, daß bei der ersten Wägung die Ampulle nur Äther, aber keine Luft enthielt, bei der zweiten jedoch mit Luft gefüllt war. Man wog also zuerst Glas + Äther - Auftrieb des Glaskörpers, nachher Glas - Auftrieb der Glasreste. Das Volumen des Glaskörpers w_1, vermindert um das Volumen der Glasreste w_2, lieferte das Hohlvolumen des Glaskörpers w_3. Dieses wurde bei Benutzung gleich großer Ampullen für alle Versuche durch den Mittelwert einer größeren Zahl ausgewogener Ampullen in Rechnung gestellt ($w_3 = 3{,}3$ cm^3). Die Äthermenge erhält man dann nach

$$m_1 = m_{Gl} + m_{\ddot{A}} - w_1 d_{Luft}$$

$$m_2 = m_{Gl} - w_2 d_{Luft}$$

$$m_1 - m_2 = m_{\ddot{A}} - (w_1 - w_2)\, d_{Luft}$$

$$m_{\ddot{A}} = (m_1 - m_2) + w_3 d_{Luft} \qquad (20)$$

Zur Bestimmung von v_o diente die abgekürzte VAN DER WAALS-Gleichung

$$v_o = n\left(\frac{RT}{p} + B\right) \qquad (21)$$

Der Zahlenwert für B wurde aus den VAN DER WAALSschen Konstanten $a = 17{,}4 \cdot 10^6$ cm^{6}Atm/Mol^2 und $b = 134{,}5$ cm^3 berechnet.

Die Berechnung von v_o erforderte noch die Berücksichtigung des Umstandes, daß das zurückweichende Quecksilber im Manometerrohr ein gewisses, vom Druck abhängiges Volumen v' freigibt. Bei den Eichmessungen muß also dieses v'

$$v' = r^2 \pi h = r^2 \pi \frac{p}{20} \text{ cm}^3$$

(p in Torr) von dem nach Gleichung (21) ermittelten abgezogen werden. Bei der Ermittelung der Molzahl von HCl muß es zu v_o addiert werden.

Aus 14 Einzelmessungen wurde als Mittelwert für v_o erhalten

$$v_o = 302{,}0 \pm 0{,}2 \text{ cm}^3$$

Der Fehler liegt also unter 0,1 %.

d. Das Meßgefäß.

Zur Messung der Dampfdrucke der Mischungen diente der Trakt IV aus Abb. 3. Das eigentliche Meßgefäß A, das mit einem magnetischen Hubrührer R_1 versehen war, war durch eine Kapillare einmal über das Ventil Q_{10} mit der Hauptleitung Z, zum anderen direkt mit dem Manometer M_1 verbunden. An diesem verhinderte das Rückschlagventil S ein Zurücksteigen des Quecksilbers nach A.

Der Rührer in A war ein Platindraht, an dem zwei Platinbleche L angeschweißt waren. Der Platindraht war in den Glasüberzug eines Covar-Hohlzylinders eingeschmolzen. Der Elektromagnet, der den Rührer betätigte, (in den Abbildungen 2 und 3 nicht gezeichnet), wurde durch ein Metronom gesteuert. Das Covar wurde durch den Glasüberzug gegen den Angriff durch HCl geschützt. Zur Schonung des Glasüberzugs fiel der Zylinder auf eine kleine Platinschlinge.

Das Manometer M_1 war mit einem Niveaugefäß c versehen. Mit Hilfe dieses Gefäßes konnte der an das Meßgefäß grenzende Quecksilbermeniskus immer auf die gleiche Höhe eingestellt werden, indem man entweder durch einen Überdruck in c Quecksilber nach M_1 drückt oder es durch einen Unterdruck von dort heraussaugt. Der Druck in c konnte durch den Dreiwegehahn H_2 reguliert und am Manometer M_4 abgelesen werden.

Das Meßgefäß wurde folgendermaßen bedient: Die gewünschten Substanzen wurden in abgemessener Menge mit flüssiger Luft über Ventil Q_{10} nach A destilliert, Ventil Q_{10} geschlossen, das Kältebad entfernt, das Temperaturbad T, Abb. 4, über A geschoben und nach Einstellung des Druckes dieser und die zugehörige Temperatur abgelesen. Das Kältebad war auf sieben verschiedene Temperaturen zwischen 0^0 und -73^0 einstellbar, die Druckablesung erfolgte an dem Manometer M_1 mit dem Kathetometer. Es mußte durch Variation der Quecksilbermenge in M_1 dafür Sorge getragen werden, daß das freie Dampfvolumen über der Mischung sehr klein blieb, damit die hierin befindlichen Gasmengen keine merklichen Änderungen der Konzentrationen der Mischungen bewirkten.

Nach Beendigung der Messungsreihe wurde die Mischung über die Hauptleitung Z in den Kolben X der Entnahmevorrichtung Abb. 4 destilliert, das Ventil Q_{21} geschlossen, über den Hahn H_3 Luft eingelassen und der Kolben X abgenommen. Von X aus konnten auch neue Substanzen D in die Apparatur eingebracht, z. B. nach G_2 destilliert werden.

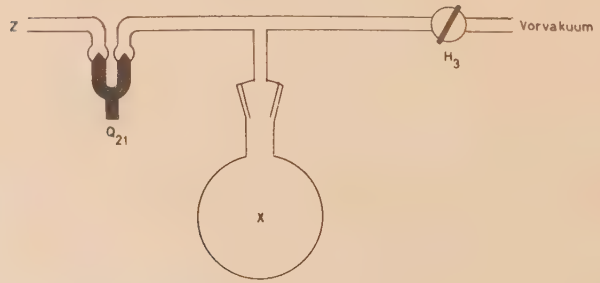

Abb. 4 Entnahmevorrichtung

Um auch Substanzen messen zu können, die sich bei Zimmertemperatur nicht mehr isotherm destillieren lassen, mußten die Lösungen außerhalb der Apparatur hergestellt und in das Meßgefäß A direkt eingewogen werden. Dazu wurde zunächst in einem 50ml-Meßkolben (zur bequemen Abschätzung der einzuwiegenden Mengen) die Substanz und das Heptan eingewogen und ein Teil dieser Mischung mit Hilfe der Vorrichtung Abb. 5 in das Meßgefäß eingewogen. Dazu wurde an das Meßgefäß ein seitlicher Ansatz mit Schliff angeschmolzen. In diesen wurde die feine Auslaufspitze sp bei geschlossenem Schliffstopfen ss eingeführt und dann ss geöffnet. Die Mischung lief dann in das Meßgefäß A. Schließlich wurde das Einwiegegefäß herausgenommen, der Ansatz an A mit einem Schliffstopfen verschlossen und über die Auslaufspitze des Gefäßes ww die Kappe kk geschoben. Gleichzeitig wurde ss geschlossen. Das Einwiegegefäß wurde so zurückgewogen. Der Einfüllansatz an A wurde dann abgeschmolzen, die Mischung in A mit flüssiger Luft eingefroren und die Mischung in A entlüftet. Dann konnte HCl hinzugefügt und die Messung in gewohnter Weise ausgeführt werden. Zur Entleerung wurde das Meßgefäß oberhalb des Magnetrührers abgeschnitten, die Mischung mit einer Wasserstrahlpumpe herausgesaugt und das Gefäß mit Heptan mehrere Male ausgespült. Nach Trocknung im Trockenofen bei 110° wurde es wieder an die Apparatur angesetzt und evakuiert.

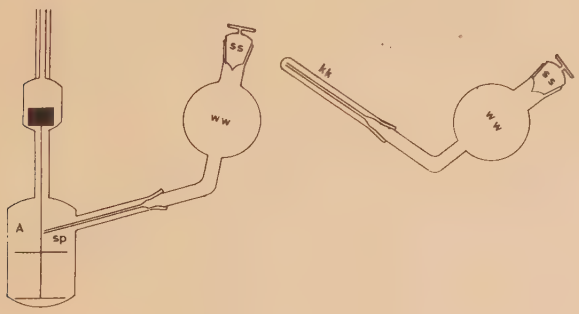

Abb. 5. Einwaagevorrichtung am Meßgefäß.

e. Der Tieftemperaturthermostat.

Die Anordnung zur Herstellung konstanter tiefer Temperaturen ist aus Abb. 6 zu ersehen. Die Abkühlung des Bades J geschah durch Einspritzen von flüssiger Luft in den Verdampfer Sp. Die Konstanthaltung der Temperatur des Bades J wurde durch ein Dampfdruck-Kontaktthermometer über ein Schaltrelais e gesteuert.

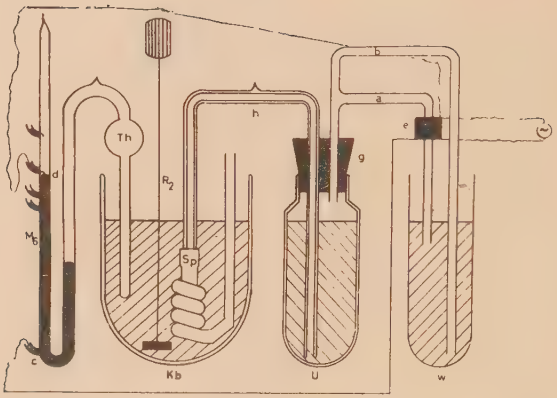

Abb. 6. Der Tieftemperaturthermostat. Bei g sind Schwimmer und Einfüllstutzen der Übersichtlichkeit halber fortgelassen.

Die Arbeitsweise des Geräts war folgende: In dem DEWAR-gefäß U befand sich flüssige Luft, die allmählich verdampfte. Bei geschlossenem Relais e entstand dadurch in U ein Überdruck, der die flüssige Luft über den Heber h in den Verdampfer Sp drückte. Dort verdampfte die Luft und kühlte das Bad ab. Durch die Abkühlung des Bades fiel der Dampfdruck der Thermometersubstanz in Th. Schließlich wurde der in die Wand des Manometers M_6 eingeschmolzene Platinkontakt d freigegeben, das bisher kurzgeschlossene Relais eingeschaltet und die Leitung a geöffnet. Dadurch konnte sich der Überdruck in U ausgleichen, und es gelangte keine flüssige Luft mehr nach Sp. Die Badkühlung war so unterbrochen. Deshalb erwärmte sich das Bad allmählich wieder, bis die Quecksilberkuppe in Th den Kontakt d wieder erreichte. Hierauf schloß das Relais die Leitung a, es wurde wieder flüssige Luft nach Sp gedrückt, das Bad wurde wieder abgekühlt, der Quecksilbermeniskus fiel, das Relais wurde geöffnet usw. Zum schnellen Temperaturausgleich diente der Rührer R_2. Die Leitung b in das mit Wasser beschickte Gefäß w diente als Sicherheitsventil. Es gelang mit dieser Anordnung, die Temperatur des Bades auf 0,1 bis 0,2° konstant zu halten.

f. Das Dampfdruck-Kontaktthermometer.

Das Dampfdruck-Kontaktthermometer war so konstruiert, daß die Quecksilbersäule im abgeschmolzenen Schenkel von M_6 bei Steigen und Fallen das Schaltrelais bediente. In die Glaswand waren vier Platinkontakte eingeschmolzen, die wahlweise mit dem Schaltrelais verbunden werden konnten. Es wurden zwei derartige Thermometer benutzt: eines mit Ammoniak und das andere mit Äthylchlorid als Füllsubstanz. Die Eichung des Ammoniak-Schaltthermometers erfolgte mit einem entsprechenden Gerät, das seinerseits mit Hilfe des CO_2-Sublimationspunktes und des Schmelzpunktes von Chlorbenzol geeicht worden war. Zwischen diesen beiden Punkten wurde in der log p - 1/T - Darstellung linear interpoliert. Für die vier Schaltpunkte des Ammoniakschaltthermometers wurden so die folgenden absoluten Temperaturen ermittelt:

$T_1 = 200{,}8^\circ$ $T_2 = 209{,}6^\circ$ $T_3 = 220{,}3^\circ$ $T_4 = 230{,}8^\circ$

An dem Chloräthylschaltthermometer wurden nur drei Schaltpunkte benutzt. Von ihnen wurde der mit der niedrigsten Temperatur T_5 ebenfalls an dem erwähnten Ammoniakdampfdruckthermometer geeicht, während die beiden höheren Temperaturen T_6 und T_7 mit einem Präzisions-Quecksilberthermometer ermittelt wurden. Es ergaben sich folgende Schalttemperaturen:

$$T_5 = 241,6^{\circ} \qquad T_6 = 258,4^{\circ} \qquad T_7 = 272,9^{\circ}$$

Die Herstellung der Schaltthermometer geschah mit der Anordnung von Abb. 7. Das Entwicklungsrohr E war mit einer unteren Schicht von NH_4Cl p.a. und einer oberen Schicht von der zehnfachen Molmenge $Ca(OH)_2$ p.a. beschickt und mit einem Glaswollepfropf gegen die übrige Apparatur abgeschlossen. Es wurde evakuiert, Q_{19} und Q_{20} geschlossen, und das NH_4Cl in das $Ca(OH)_2$ hineindestilliert. Das NH_3 wurde über das mit geschmolzenem KOH beschickte Trockenrohr t in die Falle F_5 destilliert, die einen Schliff mit Stopfen SS trug. Das NH_3 in F_5 wurde mit flüssiger Luft eingefroren, die Apparatur mit Luft gefüllt, SS geöffnet und ein linsengroßes Stück Natrium p.a. eingeworfen. Nach Evakuieren und Entlüften wurde das trockene NH_3 nach g destilliert und das fertige Schaltthermometer bei f abgeschmolzen.

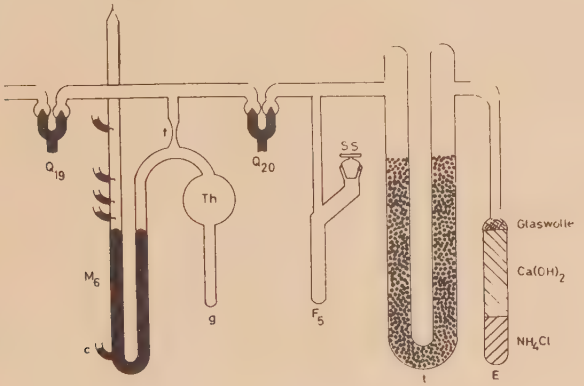

Abb. 7. Vorrichtung zur Füllung eines Schaltthermometers mit NH_3.

g. Reproduzierbarkeit der Messungen.

Wegen eingehender Versuche über die Reproduzierbarkeit der Messungen kann auf eine vorangegangene Arbeit verwiesen werden (Lit.3). Weiter wurde die Reproduzierbarkeit der Messungen dadurch belegt, daß die Drucke einer Mischung nach Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur keine Änderung erfahren hatten.

Das ist gleichzeitig ein Beweis dafür, daß keine weitergehenden chemischen Reaktionen, wie Ätherspaltungen, in der Mischung eintreten, weil dann der Druck des HCl absinken müßte.

Auch konnte gezeigt werden, daß mehrere Meßreihen an den gleichen Substanzen stets wieder zu den gleichen Ergebnissen führten.

h. Beschreibung einer Einzelmessung.

Die Substanzen wurden auf die beschriebene Weise abgemessen und in das Meßgefäß eingebracht. Nach Auftauen wurde durch kräftiges Rühren für gute Durchmischung gesorgt, wobei darauf geachtet werden mußte, daß vollkommene Lösung eintrat. Darauf wurde das Gefäß in den Thermostaten gebracht. Der der Messung zugängliche Temperaturbereich ist durch die Löslichkeit der betrachteten organischen Substanz in n-Heptan begrenzt. Man begann bei der tiefsten Temperatur, bei der Messung möglich ist, und verwendet zuerst eine kleine HCl-Menge. Den Dampfdruck dieser Mischung konnte man am Manometer M_1 ablesen. Der Zahlenwert wurde auf 0^o reduziert. Danach wurde der Thermostat auf die nächst höhere Temperatur eingestellt, der Dampfdruck abgelesen usw., bis man bei T_7 angelangt war. Anschließend wurde zu der vorliegenden Mischung eine weitere kleine Menge HCl hinzudestilliert und mit der neuen Mischung in gleicher Weise verfahren. Auf diese Weise wurde fortgefahren, bis die Drucke so groß wurden, daß sie den Meßbereich des Kathetometers bzw. des Manometers überstiegen. Während aller Versuche wurden die Mischungen kräftig gerührt. In dieser Weise hat man also den Dampfdruck von Mischungen konstanter Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur und andererseits auch Mischungen mit variabler HCl-Menge bei konstanter Temperatur gemessen. Um den Anschluß an Messungen zu gewinnen, die an anderen Systemen in ähnlicher Weise von BROWN und BRADY (Lit.4) ausgeführt wurden, wurden Substanz und Heptan wie dort immer im Molverhältnis 1 : 20 eingewogen. Dies Verhältnis ist bis auf einen Fall (Nitrobenzol) stets auf 0,5 % genau getroffen worden (meist genauer).

i. Protokoll einer Einzelmessung.

Als Beispiel für die Einzelmessung sei das Protokoll einer Messung einmal an einer flüchtigen und andermal an einer schwerflüchtigen Substanz D wiedergegeben. Die flüchtige sei Tetrachlorkohlenstoff, die schwerflüchtige o.-Nitrotoluol.

Protokoll der Messung an Tetrachlorkohlenstoff

Verwendet wurde das Pyknometer 4 aus Tabelle S. 15, dessen Volumen v der Gleichung $v = 0{,}7209 - 0{,}990\ s$ entspricht. Die Dichten des Heptans und des Tetrachlorkohlenstoffs wurden aus den in Tabelle 2 angegebenen Gleichungen berechnet.

Messung der Molzahl des Heptans.

s	t	v	d	$n_{oL} \cdot 10^3$	$\bar{n}_{oL} \cdot 10^3$
0,550	15,0	17,702	0,6880	121,55	121,57
0,470	16,8	17,745	0,6865	121,58	
0,393	18,5	17,783	0,6851	121,59	
0,378	19,0	17,791	0,6846	121,55	
0,280	21,0	17,839	0,6830	121,60	

Messung der Molzahl des Tetrachlorkohlenstoff.

s	t	v	d	$n_{oD} \cdot 10^3$	$\bar{n}_{oD} \cdot 10^3$
0,1340	12,2	0,5882	1,6091	6,153	6,154
0,1333	12,8	0,5889	1,6079	6,155	
0,1270	21,6	0,5951	1,5907	6,153	
0,1280	20,2	0,5942	1,5934	6,154	

Messung der Molzahl des HCl.

(Die angegebenen Drucke sind bereits auf 0^o reduziert.)

	p	T	v_{HCl}	$n'_{oA} \cdot 10^3$	$\bar{n}_{oA} \cdot 10^3$
1.	33,55	292,4	300,0	0,5516	0,5516
	33,60	292,9	300,0	0,5518	
	33,65	293,2	300,0	0,5520	
	33,65	293,7	300,0	0,5511	
2.	31,95	295,9	299,9	0,5152	1,0705
	32,00	295,9	299,9	0,5200	
	32,05	296,3	299,9	0,5201	
	32,10	296,7	299,9	0,5202	
3.	26,40	296,3	299,7	0,4281	1,4988
	26,45	296,1	299,7	0,4292	
	26,35	295,8	299,7	0,4281	
	26,30	295,4	299,7	0,4278	
4.	40,35	296,3	300,2	0,6602	2,1596
	40,35	296,1	300,2	0,6606	
	40,35	295,8	300,2	0,6611	
	40,35	295,4	300,2	0,6613	
5.	29,60	292,0	299,8	0,4684	2,6280
	29,60	291,9	299,8	0,4685	
	29,60	291,8	299,8	0,4687	
	29,55	291,8	299,8	0,4680	

Die so bestimmten Molzahlen ergeben für die jeweiligen Mischungen folgende Molenbrüche:

	1	2	3	4	5
x_{oA}	0,00430	0,00831	0,01160	0,01663	0,02016
x_{oD}	0,04794	0,04778	0,04762	0,04738	0,04714

Messung der Dampfdrucke der Mischungen bei vorstehenden Molenbrüchen.

Die Drucke sind auf 0^o reduziert.

		p					
x_{oA}	T = 200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
0,00430	22,3	28,9	39,3	51,6	65,2	89,8	117,5
0,00831	42,9	56,2	75,5	97,5	126,1	168,8	215,3
0,01160	60,0	78,1	105,4	136,0	175,6	234,5	299,1
0,01663	85,4	110,5	150,7	193,8	250,7	333,9	419,7
0,02016	103,7	134,7	181,7	235,1	302,2	404,3	510,3

Protokoll der Messung an o.-Nitrotoluol.

Alle Wägungen sind auf den luftleeren Raum bezogen.

Herstellung der Lösung von o.-Nitrotoluol in Heptan.

Einwaage Nitrotoluol 2,2759 g Molzahl: 0,01661
Einwaage n-Heptan 33,1432 g Molzahl: 0,33100

Einwaage der Lösung in das Meßgefäß:

Gesamtmenge der Lösung 35,4191 g
davon eingewogen 13,7731 g
Molzahl Heptan $n_{oL} = (13,7731/35,4191) \cdot 0,3310 = 0,12871$
Molzahl Nitrotol. $n_{oD} = (13,7731/35,4191) \cdot 0,01661 = 0,006457$
Molzahlverhältnis $n_{oL}/n_{oD} = Q-1 = 19,93$

Bestimmung der Molzahl des HCl.

Alle Drucke sind auf 0° reduziert.

	P	T	v_{HCl}	n'_{oA}	$\bar{n}_{oA}$
1	24,20	292,5	299,7	0,3974	0,3978
	24,25	292,5	299,7	0,3982	
2	33,25	289,8	300,0	0,5500	0,9482
	33,15	289,5	300,0	0,5507	
3	36,50	291,0	300,1	0,6035	1,5504
	36,40	291,4	300,1	0,6010	
4	38,95	291,8	300,1	0,6418	2,1924
	38,95	292,0	300,1	0,6422	
5	30,30	289,0	299,9	0,5041	2,6957
	30,25	289,4	299,9	0,5026	
6	36,00	290,0	300,0	0,5957	3,2921
	35,90	290,1	300,0	0,5971	
7	36,25	290,4	300,1	0,6023	3,8950
	36,35	290,6	300,1	0,6035	

Aus diesen Molzahlen ergeben sich für die jeweiligen Mischungen folgende Molenbrüche:

	1	2	3	4	5	6	7
x_{oA}	0,00293	0,00697	0,01134	0,01596	0,01955	0,02378	0,02801
x_{oD}	0,04763	0,04744	0,04732	0,04701	0,04684	0,04663	0,04644

Messung der Dampfdrucke der Mischungen bei vorstehenden Molenbrüchen

x_{oA}	T = 200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
0,00293						43,3	63,7
0,00697						94,9	136,0
0,01134						153,7	217,9
0,01596	a	u	s	k	r	215,9	305,2
0,01955	i	s	t	a	l	265,3	372,4
0,02378	l	i	s	i	e	323,3	453,0
0,02801	r	t				382,2	533,0

5. Experimentelle Ergebnisse.

In der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Weise wurden die Dampfdrucke über Mischungen der angegebenen Stoffe mit HCl in einer Heptanlösung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Ausgehend von der Annahme, daß die Wechselwirkungen zwischen den Molekeln D und dem HCl hauptsächlich auf die funktionellen Gruppen, z.B. die Äthersauerstoffe, zurückzuführen sind, wurden von Dioxan 1 Mol auf 40 Mole Heptan eingewogen, die Molenbrüche jedoch mit einem "Äquivalentgewicht" des Dioxans berechnet, das dem halben Molgewicht entspricht. Die Konzentration an Äthersauerstoffen war dann wieder 1 auf 20 Mole Heptan. Dies Vorgehen wurde dadurch durch die Tatsache gerechtfertigt, daß sich die Dampfdruckkurve mit diesen Molenbrüchen zwanglos in die Schar der Kurven einordnen läßt, die sich bei den "einwertigen" Donatoren ergibt. Berechnet man die Molenbrüche ohne Berücksichtigung der "Zweiwertigkeit" des Dioxans und wiegt entsprechend ein, dann schneidet die Dampfdruckkurve der Dioxan/HCl/Heptanlösungen die der anderen Mischungen; ihr Anstieg ist wesentlich flacher. Der Auswertung wurden deshalb die mit dem "Äquivalentgewicht" des Dioxans berechneten Molenbrüche und die zugehörigen Dampfdrucke zugrunde gelegt.

Tabelle 3.

Gesamtdrucke über heptanigen Lösungen von

1. Tetrahydrofuran

x_{oA} T=	p 200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
0,00888	0,3	0,4	0,6	2,3	5,1	14,7	34,4
0,01530	0,4	0,6	1,1	4,2	7,9	22,4	53,4
0,02117	0,7	0,9	2,2	5,2	12,1	31,4	74,9
0,02791	0,5	1,2	2,9	8,0	19,1	50,9	108,2
0,00767	0,3	0,7	1,0	2,5	4,9	13,5	31,9
0,01385	0,3	0,4	1,3	3,0	7,4	21,1	48,2
0,02017	0,4	0,7	2,1	4,8	11,1	31,4	71,3
0,02781	0,5	1,1	3,4	7,6	19,2	49,4	107,9
0,03417	0,6	1,7	4,8	12,1	29,4	74,5	150,0
0,03912	0,8	2,4	7,0	18,0	41,8	99,8	191,6
0,04570	2,2	4,9	13,1	30,5	66,6	144,0	258,8
0,05163	2,8	6,4	16,4	50,8	102,6	197,7	333,5
0,05855	3,5	7,0	36,8	77,8	146,8	273,8	433,5

2. Tetrahydropyran

0,00512	0,6	1,1	1,2	2,5	4,5	11,9	26,7
0,01247	0,6	0,8	1,8	3,9	8,7	22,6	51,0
0,01833	0,9	1,2	2,8	6,0	13,3	35,4	76,5
0,02595	0,8	1,4	4,0	9,2	21,8	56,4	116,7
0,03240	1,2	2,5	6,4	15,3	33,2	82,8	163,7
0,03723	1,8	3,8	10,1	22,6	48,5	109,1	204,3
0,04378	2,9	7,3	17,9	38,8	75,8	156,8	276,6
0,05213	11,3	20,6	39,6	76,5	129,9	237,9	388,1

3. Diäthyläther

0,00508	0,3	0,5	1,2	2,9			
0,01259	0,4	0,8	2,5	6,0			
0,02045	0,6	1,5	4,6	10,5			
0,02616	0,8	2,4	6,8	15,3			
0,03238	1,3	3,9	10,6	23,5			
0,03911	2,9	7,9	18,5	38,4			
0,04650	8,0	17,3	36,7	65,8			
0,05227	17,3	29,8	57,6	95,5			
0,00807	0,5	1,0	2,1	4,3			
0,01671	0,6	1,4	3,3	7,9			
0,02294	0,8	2,0	5,5	12,3			
0,02858	1,3	3,1	8,3	18,4			
0,03773	2,0	4,7	11,8	26,5			
0,03963	3,6	8,4	19,5	40,3			
0,04670	9,6	18,3	36,8	66,3			
0,05326	20,4	35,3	62,3	101,4			
0,05962	27,8	46,9	93,6	144,6			
0,00764					8,6	23,9	51,9
0,01338					14,4	37,8	80,2
0,02108					23,7	61,7	126,6
0,02739					33,4	88,3	173,3
0,03309					48,3	119,1	221,0
0,04016					76,7	167,8	299,1
0,04827					118,8	242,2	399,0
0,05841					201,9	358,2	555,4

x_{oA}	T =	200,8	209,6	220,3	p 230,8	241,6	258,4	272,9
4. Di-n-propyläther								
0,00414		0,4	0,5	1,6	2,8	6,0	15,6	33,8
0,00935		0,5	1,1	2,8	6,0	12,5	31,4	64,8
0,01491		0,7	1,6	4,2	9,2	21,1	51,3	102,4
0,01996		1,2	2,5	6,5	14,1	30,6	73,2	142,4
0,02588		1,6	4,6	10,1	21,9	44,2	103,8	194,4
0,03072		2,4	5,6	12,9	30,5	60,0	133,4	243,0
0,03694		3,4	8,2	22,6	45,3	87,1	179,9	312,1
0,04316		7,1	17,8	37,4	68,7	118,5	234,4	389,7
0,05015		15,4	29,7	60,1	102,2	168,1	306,5	488,8
0,05748		34,5	56,0	94,9	147,9	231,5	393,3	613
0,00641		0,7	0,9	2,0	4,2	8,9	17,5	46,3
0,01308		0,5	1,1	3,4	8,8	17,9	44,3	90,9
0,02032		1,1	2,4	6,3	14,8	31,9	75,0	145,6
0,02506		1,4	3,3	8,9	19,9	42,4	99,0	184,3
0,03064		2,6	5,4	14,5	29,0	60,6	133,0	242,5
0,03653		4,0	9,0	20,2	43,0	85,0	176,5	307,3
0,04299		8,6	15,9	34,6	64,8	119,1	232,5	388,6
0,04903		9,6	23,7	54,0	94,2	161,2	294,2	471,6
0,05449		26,8	44,7	76,0	124,5	202,5	353,7	547,0
5. Di-n-butyläther								
0,00580		0,2	0,5	1,4	3,4	7,7	20,0	42,9
0,01172		0,5	1,0	3,0	6,9	15,3	39,4	80,3
0,01830		0,9	2,4	5,7	12,3	27,3	65,2	127,9
0,02480		1,3	3,6	8,8	19,4	42,7	97,8	184,6
0,02980		2,2	5,1	12,7	27,5	58,1	127,6	232,8
0,03770		4,5	10,0	23,1	46,5	91,1	185,9	319,9
0,04460		10,6	19,6	38,8	72,6	131,2	239,4	409,7
0,05104		20,4	36,0	63,1	105,5	174,5	316,5	502,2
0,00675		0,4	0,7	1,6	3,9	8,8	22,8	47,8
0,01334		0,7	1,2	4,6	9,2	19,1	46,0	91,1
0,01970		1,8	3,1	6,6	13,9	30,5	72,0	140,0
0,02756		2,3	4,9	11,3	23,9	50,2	112,8	209,7
0,03577		3,9	8,4	19,8	39,4	80,6	180,6	297,1
0,04213		7,3	14,9	32,1	60,7	112,5	222,3	375,8
0,05067		19,0	33,1	60,4	101,2	168,4	308,5	492,9
6. Dioxan								
0,00520					5,6	11,2	25,5	52,0
0,00934					10,6	20,5	47,1	88,3
0,01404					17,0	34,3	75,1	135,3
0,01945					30,3	53,2	113,2	196,0
0,02499					42,9	80,2	168,3	264,0
0,03122						118,9	221,3	352,4
0,03722						157,2	287,2	444,6
0,04393						214,4	367,0	551,1
7. Dibenzyläther								
0,00610							41,2	73,9
0,01243							79,5	142,4
0,01813							120,0	207,7
0,02491	A u s k r i s t a l l i s i e r t						176,8	289,2
0,03102							225,6	372,1
0,03783							285,3	465,1
0,04335							345,3	544,7

		p					
x_{OA} T =	200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
8. Diäthylsulfid							
0,00655	1,4	3,1	6,5	12,6	23,8	49,5	86,0
0,01085	2,6	6,5	11,2	21,7	40,7	81,6	137,9
0,01654	4,3	8,6	18,4	36,4	65,9	127,8	210,6
0,02075	6,0	12,6	24,9	47,8	86,5	163,5	261,9
0,02593	8,5	16,8	35,2	65,1	112,5	211,2	335,7
0,03039	11,7	22,0	43,8	80,5	138,7	254,8	400,1
0,03596	15,9	30,1	58,8	102,7	177,0	314,2	481,3
0,04131	21,6	39,2	74,4	130,5	212,3	370,3	555,4
9. ß,ß'-Dichlordiäthyläther							
0,00613						80,5	120,2
0,01181						143,8	214,6
0,01689	a u s k r i s t a l l i s i e r t					202,5	301,2
0,02164						260,8	383,5
0,02766						323,3	490,4
0,03234						391,8	572
10. o.-Nitrotoluol							
0,00293						43,3	63,7
0,00697						94,9	136,0
0,01134						153,7	217,9
0,01596	a u s k r i s t a l l i s i e r t					215,9	305,2
0,01955						265,3	372,4
0,02378						323,3	453,0
0,02801						382,2	533,0
11. Nitrobenzol							
0,00413							86,8
0,00660							133,2
0,01148							214,1
0,01580	a u s k r i s t a l l i s i e r t						294,8
0,02045							385,8
0,02514							471,0
0,02955							560,0
12. Anisol							
0,00547		12,8	21,4	32,9	49,9	78,4	112,4
0,01134		26,3	44,4	68,3	102,4	158,1	220,7
0,01471		35,4	58,9	89,4	133,8	204,9	284,3
0,01918	kristall.	47,0	77,3	117,8	175,9	267,4	369,2
0,02294		57,3	94,3	143,0	211,0	319,9	440,4
0,02871		73,0	121,5	181,9	266,5	402,8	550,2
0,03441		92,7	149,4	222,5	322,9	485,1	635
13. Diphenyläther							
0,00454						75,8	104,6
0,01120	a u s k r i s t a l l i s i e r t					180,6	245,2
0,01727						276,1	369,8
0,02348						375,9	507,1
14. Äthylnitrat							
0,00417	13,7	18,5	26,8	36,4	50,9	73,9	103,5
0,00905	28,3	40,5	59,3	81,3	109,7	155,5	207,7
0,01037	31,3	44,6	66,5	92,4	125,7	177,5	235,1
0,01373	43,0	63,5	91,2	123,9	167,3	234,9	309,2
0,01755	57,4	80,7	116,0	158,0	212,7	296,3	387,9
0,02342	76,0	109,1	156,5	213,0	286,9	399,2	518,4
0,03000	96,8	136,6	200,7	271,0	366,5	507,8	670

x_{oA}	T =	p 200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
15. Tetrachlorkohlenstoff								
0,00430		22,3	28,9	39,3	51,6	65,2	89,8	117,5
0,00831		42,9	56,2	75,5	97,5	126,1	168,8	215,3
0,01160		60,0	78,1	105,4	136,0	175,6	234,5	299,1
0,01663		85,4	110,5	150,7	193,8	250,7	333,9	419,7
0,02016		103,7	134,7	181,7	235,1	302,2	404,3	510,3
16. n-Heptan								
0,001651		8,3	10,9	14,8	19,3			
0,003677		19,0	24,9	33,3	42,9			
0,005000		25,9	33,9	45,5	58,2			
0,007823		40,9	53,4	71,6	92,4			
0,011646		60,6	79,4	106,0	136,8			
0,016478		85,7	111,5	150,7	192,8			
0,002983						43,6	61,1	82,1
0,004964						72,8	99,4	129,9
0,006764						100,2	134,7	173,7
0,009337						138,5	185,6	235,0
0,011088						164,2	219,5	279,0
0,014766						220,7	293,2	370,0

Partialdrucke des HCl

Aus den in der vorstehenden Tabelle mitgeteilten Gesamtdrucken über den Mischungen müssen nun die Partialdrucke des HCl ermittelt werden. Man erhält sie unter der Annahme, daß die im Verhältnis zum HCl schwerflüchtigen anderen Komponenten - also das Lösungsmittel Heptan und der gerade betrachtete Äther usw. - sich in der Lösung ideal verhalten.

In einer idealen Lösung verhalten sich die Partialdrucke additiv. Deshalb kann man in diesem Falle schreiben:

$$P = p_L + p_A + p_D + \ldots\ldots = p_{oL}x_{oL} + p_{oA}x_{oA} + p_{oD}x_{oD} + \ldots\ldots \quad (22)$$

Diese Aussage bedeutet, daß das RAOULTsche Gesetz als im gesamten Konzentrationsbereich gültig angesehen wird. Das ist bei den wenigsten realen Systemen erfüllt, doch ist es bei Beschränkung auf kleine x_{oA} und x_{oD} doch eine brauchbare Näherung. Wenn nun besonders der Dampfdruck des einen gelösten Stoffes sehr groß gegen den der anderen ist - im betrachteten Falle ist p_{oA} sehr groß gegen p_{oL} und p_{oD} - , ist der Fehler, den man begeht, wenn man die Gültigkeit der Gesetze für ideale Lösungen für die schwerer flüchtigen und deshalb am Gesamtdruck nur in untergeordnetem Maße beteiligten Bestandteile als gegeben ansieht, nur sehr gering. Nur bei sehr kleinen Gesamtdrucken könnte der Fehler merklich werden, doch wird er hier von dem Fehler in der Druckablesung selbst sicher überwogen.

Die für die berechneten Partialdrucke benötigten Dampfdruckdaten wurden der Literatur entnommen. Da es sich nur um Korrekturen handelt, wurden die angegebenen Interpolationsformeln aus den International Critical Tables und dem Tabellenwerk von LANDOLT - BÖRNSTEIN auch für tiefe Temperaturen als gültig angesehen, für die sie eigentlich keine Gültigkeit besitzen. Eine Ausnahme hiervon bilden die Dampfdrucke des Lösungsmittels n-Heptan, bei dem dies Verfahren wegen des großen Molenbruchs unzulässig erscheint, und die des Diäthyläthers, der einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck besitzt. Für beide Substanzen sind Interpolationsformeln der betrachteten Temperaturbereiche zugänglich (Lit.5 und 6). In Fällen, in denen in der Literatur keine Dampfdruckdaten zugänglich waren, wurden die Interpolationsformeln aus dem Siedepunkt und der TROUTONschen Regel abgeschätzt. Auf diese Weise wurde bei Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran vorgegangen.

Zur Berechnung der Partialdrucke des Heptans und der gelösten Substanzen wurden folgende Gleichungen herangezogen:

Tabelle 4.

Dampfdrucke reiner Substanzen als Funktion der Temperatur.

Substanz	Dampfdruckgleichung	
Tetrahydrofuran	$\log p = 7{,}542 - 1578/T$	(23)
Tetrahydropyran	$\log p = 7{,}585 - 1691/T$	(24)
Diäthyläther	$\log p = 13{,}8827 - 2168{,}6/T - 0{,}01814\,T + 0{,}000017182\,T^2$	(25;Lit.6)
Di-n-Propyläther	$\log p = 7{,}821 - 34295 \cdot 0{,}06223/T$	(26;Lit.7)
Di-n-Butyläther	$\log p = 7{,}315 - 1648/(T-43{,}4)$	(27;Lit.8)
Dioxan	$\log p = 5{,}9793 - 10143/4{,}571T + 1{,}75 \log T - (0{,}02016/4{,}571)T$	(28;Lit.9)
Diäthylsulfid	$\log p = 6{,}9290 - 1258/(218{,}7 + t)$	(29;Lit.10)
Anisol	$\log p = 7{,}3595 - 1718{,}7/(T-42{,}3)$	(30;Lit.8)
Äthylnitrat	$\log p = 8{,}57 - 2010/T$	(31;Lit.11)
CCl_4 -70°bis -19°	$\log p = 8{,}540 - 36585 \cdot 0{,}05223/T$	(32;Lit.12)
CCl_4 -19°bis +20°	$\log p = 8{,}004 - 33914 \cdot 0{,}05223/T$	(33;Lit.12)
n-Heptan -70° bis -35°	$\log p = 8{,}2585 - 37358 \cdot 0{,}05223/T$	(34;Lit.12)
n-Heptan über -35°	$\log p = 6{,}9051 - 1269{,}8/(217{,}1+t)$	(35;Lit.13)

Die Dampfdrucke der in dieser Tabelle nicht enthaltenen, in dieser Arbeit jedoch besprochenen Substanzen sind bei den in Frage kommenden Temperaturen so niedrig, daß sie bei der Berechnung der Partialdrucke von HCl unberücksichtigt bleiben könnten.

In der nun folgenden Tabelle 5 sind die nach Gleichung (22) errechneten Partialdrucke des HCl aufgeführt. Die Partialdrucke HCl über Lösungen von Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Diäthyläther, Di-n-propyläther, Di-n-butyläther und Dioxan wurden aus einer grösseren Zahl von Versuchsdaten bei verschiedenen Molenbrüchen HCl durch graphische Interpolation erhalten. Bei den übrigen Substanzen war dieses Verfahren wegen der starken Steigung der Kurven nicht mehr mit der wünschenswerten Genauigkeit durchführbar. Es werden daher die Partialdrucke, wie sie experimentell gefunden werden, wiedergegeben.

Tabelle 5.

Partialdrucke p_A über heptanigen Lösungen der Substanzen D.

	p_A						
x_{oA} T =	200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
1. Tetrahydrofuran							
0,005	0,0	0,1	0,1	0,8	1,9	5,1	11,7
0,010	0,0	0,3	0,3	1,7	3,4	10,2	24,3
0,015	0,1	0,5	0,7	2,4	5,6	16,4	39,3
0,020	0,2	0,7	1,3	3,6	9,0	24,4	57,9
0,025	0,3	1,0	2,2	5,5	13,6	36,4	80,4
0,030	0,4	1,3	3,3	8,2	20,3	52,3	108,1
0,035	0,5	1,8	4,9	12,1	29,1	72,1	144,6
0,040	0,7	2,7	7,3	18,4	43,0	99,3	188,2
0,045	2,0	4,4	12,0	28,0	62,0	133,6	239,3
0,050	5,1	7,9	19,4	44,4	88,3	176,3	297,3
0,055	10,7	17,2	28,9	66,2	127,8	228,1	371,8

	p_A						
x_{oA}	T = 200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
2. Tetrahydropyran							
0,005	0,0	0,3	0,7	1,3	2,8	6,7	13,3
0,010	0,1	0,6	1,2	2,7	5,6	14,1	29,9
0,015	0,2	0,9	1,9	4,1	8,7	22,6	48,9
0,020	0,3	1,2	2,8	5,8	13,1	34,8	73,0
0,025	0,4	1,5	3,8	8,4	18,6	48,8	101,0
0,030	0,5	1,8	5,3	12,0	26,9	66,6	134,6
0,035	0,8	2,9	7,9	17,8	39,1	90,5	171,6
0,040	1,7	4,7	12,4	27,5	57,3	122,9	220,2
0,045	3,4	8,5	20,1	46,1	80,0	161,3	277,8
0,050	8,0	16,2	32,4	64,3	106,0	209,6	343,3
0,055	16,7	27,4	48,6	92,1	138,5	270,2	403,8
3. Diäthyläther							
0,005	0,1	0,2	0,5	1,8	3,4	9,4	20,7
0,010	0,2	0,5	1,5	3,4	7,9	20,8	43,8
0,015	0,3	0,8	2,4	5,5	14,2	33,5	70,9
0,020	0,5	1,1	3,8	8,7	20,3	49,2	101,5
0,025	0,7	1,9	5,6	12,7	27,5	66,1	137,3
0,030	1,3	3,0	8,5	19,7	36,5	92,9	176,1
0,035	2,2	5,0	12,3	27,9	53,1	122,3	221,7
0,040	3,7	8,6	19,3	40,2	73,4	158,7	278,4
0,045	6,4	17,2	31,1	58,0	97,7	200,7	334,0
0,050	12,6	25,5	46,7	81,5	127,8	253,1	405,6
0,055	23,4	39,7	72,4	113,0	166,7	312,9	479,6
4. Di-n-propyläther							
0,005	0,25	0,5	1,2	2,1	5,3	15,8	27,0
0,010	0,4	1,0	2,6	5,4	11,7	29,3	58,1
0,015	0,6	1,7	4,2	8,9	19,3	47,9	92,1
0,020	0,9	2,5	6,1	13,5	29,4	69,1	130,7
0,025	1,4	3,7	8,7	19,1	41,2	93,7	174,2
0,030	2,1	5,2	12,5	26,9	56,8	123,9	222,3
0,035	3,4	7,8	18,2	38,5	76,6	159,8	276,8
0,040	5,7	12,5	27,0	54,0	101,6	198,0	336,9
0,045	10,5	20,6	39,7	72,9	130,3	245,7	404,0
0,050	18,1	31,3	57,1	97,3	164,4	297,0	474,0
0,055	28,0	46,0	77,8	127,5	208,6	349,0	556,0
5. Di-n-butyläther							
0,005	0,25	0,5	1,2	2,1	5,3	15,8	27,0
0,010	0,4	1,0	2,6	5,4	11,7	29,3	58,1
0,015	0,6	1,7	4,2	8,9	19,3	47,9	92,1
0,020	0,9	2,5	6,1	13,5	29,4	69,1	130,7
0,025	1,4	3,7	8,7	19,1	41,2	93,7	174,2
0,030	2,1	5,2	12,5	26,9	56,8	123,9	222,3
0,035	3,4	7,8	18,2	38,5	76,6	159,8	276,8
0,040	5,7	12,5	27,0	54,0	101,6	198,0	336,9
0,045	10,5	20,6	39,7	72,9	130,3	245,7	404,0
0,050	18,1	31,3	57,3	97,3	164,4	297,0	474,0
0,055	28,0	46,0	77,8	127,5	208,6	349,0	556,0

x_{oA}	p_A						
T =	200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
6. Dioxan							
0,005				5,0	9,6	21,3	39,0
0,010				10,6	20,7	45,5	85,0
0,015				17,7	35,9	76,7	136,0
0,020				28,1	54,0	112,0	189,5
0,025				41,7	78,6	152,6	252,5
0,030					110,0	202,5	320,5
0,035					141,8	257,3	400,0
0,040					177,9	315,4	488,5
0,045					222,4	377,5	558,5
0,050					270,8	441,5	637,0
0,055					320,0	506,0	716,0
7. Dibenzyläther							
0,00610						36,9	63,3
0,01243						75,2	131,9
0,01813						115,7	197,3
0,02491						172,6	278,8
0,03102						221,4	361,8
0,03783						281,1	454,9
0,04335						341,5	534,5
8. Diäthylsulfid							
0,00655	1,4	3,0	6,3	12,0	22,4	44,9	74,7
0,01085	2,6	5,4	11,0	21,1	39,3	77,0	126,7
0,01654	4,3	8,5	18,2	35,8	64,5	123,2	200,8
0,02075	6,0	12,5	24,7	47,2	85,1	159,1	252,2
0,02593	8,5	16,7	35,7	64,5	111,1	207,7	324,6
0,03039	11,7	21,9	44,3	79,9	137,3	250,3	389,1
0,03596	15,9	30,0	58,6	102,1	175,6	309,7	470,3
0,04131	21,6	39,1	74,2	129,9	210,9	365,8	544,4
9. ß,ß'-Dichlordiäthyläther							
0,00613						76,2	109,6
0,01181						139,4	204,1
0,01689						198,2	290,7
0,02164						256,5	373,1
0,02766						319,1	480,0
0,03234						387,4	562
10. o.-Nitrotoluol							
0,00293						39,0	53,1
0,00697						90,6	125,3
0,01134						149,4	207,4
0,01596						211,6	294,7
0,01955						261,1	361,9
0,02378						319,1	442,6
0,02801						378,0	522,6
11. Nitrobenzol							
0,00413							76,2
0,00660							122,6
0,01148							203,6
0,01580							284,2
0,02045							375,4
0,02514							460,6
0,02955							549,7

x_{oA}	p_A						
T =	200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
12. Anisol							
0,00547		12,8	21,2	32,3	48,6	74,1	101,8
0,01134		26,3	44,2	67,7	101,1	153,8	210,2
0,01471		34,3	58,7	88,8	132,5	200,6	273,9
0,01918		46,9	77,1	117,2	174,6	263,1	358,8
0,02294		57,2	94,1	143,9	209,7	315,5	430,0
0,02871		72,9	121,3	181,3	265,2	398,6	539,9
0,03441		92,6	149,2	221,9	321,6	481,9	635
13. Diphenyläther							
0,00454						71,5	94,0
0,01120						176,3	234,7
0,01727						271,8	359,4
0,02348						371,6	496,7
14. Äthylnitrat							
0,00417	13,7	18,4	26,5	35,0	49,5	69,3	93,2
0,00905	28,3	40,4	59,1	80,7	108,3	151,0	196,5
0,01037	31,3	44,5	66,3	91,8	125,3	172,9	233,9
0,01373	43,0	63,4	91,0	123,3	165,9	230,3	298,0
0,01755	57,4	80,6	115,8	157,4	211,4	291,7	376,8
0,02342	76,0	109,0	156,3	212,4	285,5	394,7	507,3
0,03000	96,8	136,5	200,4	270,4	365,1	503,3	659
15. Tetrachlorkohlenstoff							
0,00430	22,3	28,8	39,0	50,9	63,7	84,8	105,4
0,00831	42,9	56,1	75,3	96,8	124,6	163,8	203,3
0,01160	60,0	78,0	105,2	135,3	174,1	229,5	287,1
0,01663	85,4	110,4	150,5	193,7	249,2	328,9	407,7
0,02016	103,7	134,6	181,5	234,4	300,7	399,3	498,4
16. n-Heptan							
0,001651	8,3	10,8	14,5	18,7			
0,003677	18,9	24,8	33,1	42,4			
0,005000	25,9	33,9	45,2	57,6			
0,007823	40,8	53,3	71,3	91,7			
0,011646	60,5	79,3	105,8	136,1			
0,016478	85,6	111,4	150,5	192,1			
0,002983					42,2	56,6	71,0
0,004964					71,4	94,8	119,0
0,006764					98,9	130,1	162,6
0,009337					137,1	181,0	223,9
0,011088					162,8	215,0	267,9
0,014766					219,3	288,6	358,8

Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 8 für die Temperatur T = 272,9° abs. graphisch aufgetragen.

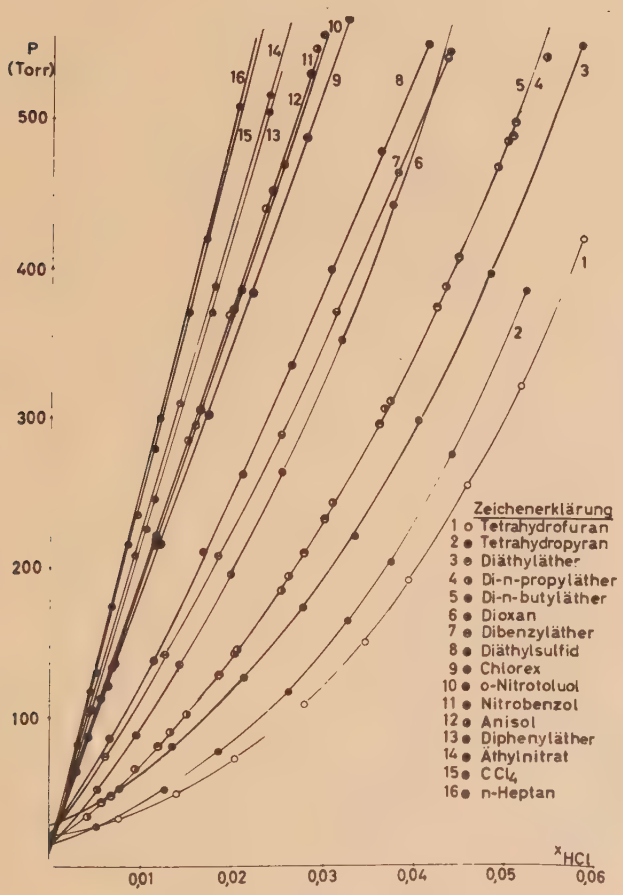

Abb. 8 Gesamtdruck P über Mischungen von 20 Mol n-Heptan und einem Mol verschiedener Substanzen als Funktion des Molenbruches x_{oA} des zugesetzten HCl.

In den folgenden Abbildungen sind die Partialdrucke des HCl über den Mischungen graphisch dargestellt

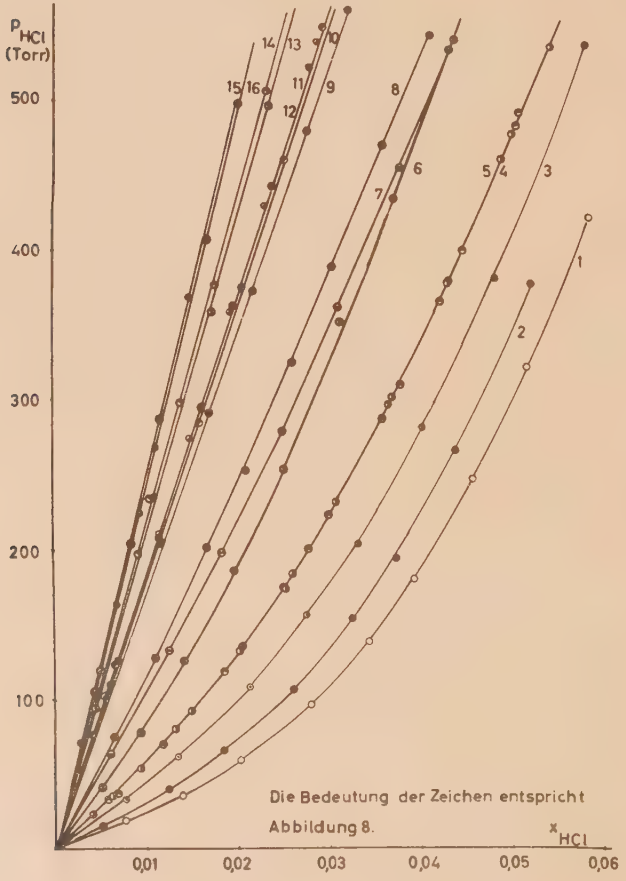

Abb. 9 Partialdruck des HCl über Mischungen von 20 Molen n-Heptan und einem Mol einer Substanz als Funktion des Molenbruches x_{oA} des zugesetzten HCl. ($T = 241,6^{o}$ abs.)

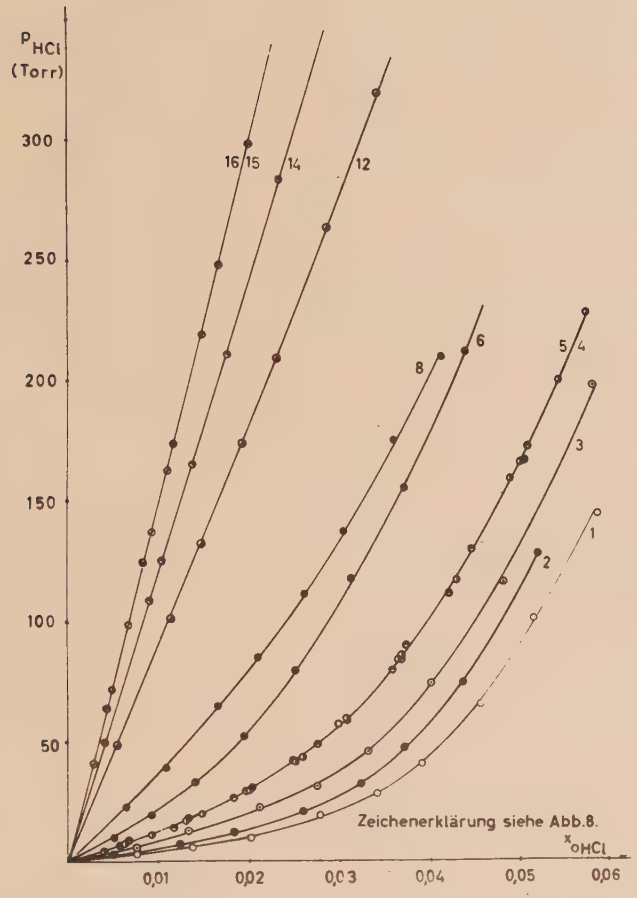

Abb. 10 Partialdruck des HCl über Mischungen von 20 Molen n-Heptan und einem Mol Substanz als Funktion des Molenbruches x_{oA} des zugesetzten HCl. (T = 272,9).

IV. Allgemeine thermodynamische Überlegungen.

1. Das RAOULTsche Gesetz.

Der Partialdruck einer Komponente über einer flüssigen Mischung gehorcht dem allgemeinen RAOULTschen Gesetz, das lautet

$$\varphi_i = a_i \cdot \varphi_{oi} \qquad (36)$$

Hierin bedeuten φ_i die Fugazität der Komponente i in der Mischung, a_i deren Aktivität und φ_{oi} die Fugazität des Dampfes i über der reinen Flüssigkeit. Bei Drucken unter einer Atmosphäre können die Fugazitäten durch den Dampfdruck ausgedrückt werden, so daß man schreiben kann

$$p_i = a_i \cdot p_{oi} \qquad (37)$$

Man bezeichnet eine Mischung als ideal, wenn sich bei ihrer Herstellung die zwischenmolekularen Kräfte nicht ändern. In diesem Falle sind im gesamten Konzentrationsbereich die Aktivitäten mit den Molenbrüchen zu identifizieren. Unter diesen Umständen gilt also

$$p_i = x_{oi} \cdot p_{oi} \qquad (38)$$

Dieses ideale Verhalten ist in der Natur nur in verhältnismäßig wenigen Fällen realisiert. Meistens stimmen die Aktivitäten nicht mit den Molenbrüchen überein, und man findet entsprechend Abweichungen vom geradlinigen Kurvenverlauf nach Gleichung (38). Diese Abweichungen bestehen entweder in einer Vergrößerung oder in einer Verkleinerung des Partialdampfdruckes gegenüber dem Idealfall. Im ersten Fall spricht man von positiver, im zweiten Fall von negativer Abweichung vom RAOULTschen Gesetz. Diese Möglichkeiten sind in Abb. 11 schematisch dargestellt.

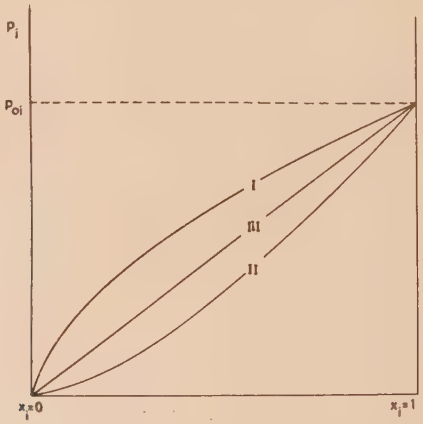

Abb. 11 Positive (I) und negative (II) Abweichung vom RAOULTschen Gesetz (III) nach Gleichung (38).

Es stellt sich jetzt die Aufgabe, die Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz zu interpretieren. Es sind zu diesem Zweck zwei Wege beschritten worden, die kurz als "physikalische Interpretation" und als "chemische Interpretation" gekennzeichnet werden sollen. Beide Betrachtungsweisen haben das eine gemeinsam, daß sie die Ab-

weichungen vom RAOULTschen Gesetz auf intermolekulare Kraftwirkungen zurückführen. Dabei wird bei der chemischen Interpretation die Bildung mehr oder weniger stabiler Molekülverbindungen mit definierter stöchiometrischer Zusammensetzung und definierter Gleichgewichtskonstanten angenommen, während die physikalische Interpretation nur von Wechselwirkungen spricht, die zu mehr oder weniger starker Beeinflussung der Moleküle gegenseitig ohne Änderung der Individuen in der Lösung führt. Diese beiden Anschauungen sollen jetzt einander gegenübergestellt werden.

2. Die chemische Interpretation der Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz.

A. Das binäre System.

a. Positive Abweichungen vom RAOULTSCHEN Gesetz.

Die chemische Interpretation einer positiven Abweichung vom RAOULTschen Gesetz geht auf DOLEZALEK (Lit.14) zurück. Er nimmt in der Mischung Übermolekülbildung aus arteigenen Molekülen an, die sich nach dem Schema II zu Doppelmolekülen (in besonders gelagerten Fällen ist man gezwungen, andere stöchiometrische Zusammensetzungen zu fordern) zusammenlagern sollen:

$$A + A = (AA) \qquad (II)$$

Hierfür liefert das Massenwirkungsgesetz

$$K_{AA} = \frac{x_{AA}}{x_A^2} \qquad (39)$$

Unter Zuhilfenahme stöchiometrischer Überlegungen lassen sich Gleichungen für den Verlauf der Dampfdruckisothermen binärer Gemische, deren eine Komponente Doppelmoleküle bildet, aufstellen. Aus Gründen der Vollständigkeit sei die Ableitung dieser Gleichungen hier wiederholt.

Die Lösung sei aus n_{oL} Molekülen der Sorte L und n_{oA} der Sorte A hergestellt worden. Das Lösungsmittel L soll nicht an dem Assoziationsvorgang teilnehmen, also ist seine im Gleichgewicht vorliegende Molzahl gleich der Einwaagemolzahl. Von n_{oA} eingewogenen Molen A sollen im Gleichgewicht $2n_{AA}$ zu Doppelmolekülen zusammengetreten sein; demnach befinden sich n_{AA} Doppelmoleküle in der Lösung, und diese enthält folgende Molzahlen L bzw. A:

$$n_L = n_{oL} \qquad n_A = n_{oA} - 2n_{AA}$$

Die zugehörigen Molenbrüche sind (Gesamtmolzahl:
$N = n_L + n_A + n_{AA} = n_{oL} + n_{oA} - 2n_{AA} + n_{AA} = n_{oL} + n_{oA} - n_{AA}$)

$$x_L = \frac{n_{oL}}{n_{oL} + n_{oA} - n_{AA}} \qquad (40)$$

$$x_A = \frac{n_{oA} - 2n_{AA}}{n_{oL} + n_{oA} - n_{AA}} \qquad (41) \qquad x_{AA} = \frac{n_{AA}}{n_{oL} + n_{oA} - n_{AA}} \qquad (42)$$

Diese Werte werden in das Massenwirkungsgesetz eingesetzt; dadurch erhält man:

$$K = \frac{x_{AA}}{x_A^2} = \frac{n_{AA}}{n_{oL} + n_{oA} - n_{AA}} \cdot \frac{(n_{oL} + n_{oA} - n_{AA})^2}{(n_{oA} - 2n_{AA})^2}$$

$$K = \frac{n_{AA}\,(n_{oL} + n_{oA} - n_{AA})}{(n_{oA} - 2n_{AA})^2}$$

Diese Gleichung für K kann dazu dienen, aus den oben gegebenen Gleichungen für die Molenbrüche die unbekannte Molzahl des Komplexes AA zu eliminieren. Es wird also nach n_{AA} aufgelöst:

$$K\, n_{oA}^2 + 4\, K\, n_{AA}^2 - 4\, K\, n_{oA} n_{oL} = (n_{oL} + n_{oA}) n_{AA} - n_{AA}^2$$

$$(4\, K + 1)\, n_{AA}^2 - ((4\, K + 1) n_{oA} + n_{oL})\, n_{AA} + K\, n_{oA}^2 = 0$$

Man hat so eine quadratische Gleichung für n_{AA} erhalten. Diese liefert für n_{AA}:

$$n_{AA} = \frac{(4K+1)n_{oA} + n_{oL} \pm \sqrt{((4K+1)n_{oA} + n_{oL})^2 - 4K(4K+1)n_{oA}^2}}{2\,(4K+1)}$$

Durch Quadrieren und Zusammenfassen läßt sich die Diskriminante unter der Wurzel umformen, sodaß man für n_{AA} den Ausdruck erhält:

$$n_{AA} = \frac{(4K+1)n_{oA} + n_{oL} \pm \sqrt{(4K+1)n_{oA}^2 + 2(4K+1)n_{oL}n_{oA} + n_{oL}^2}}{2(4K+1)}$$

Setzt man $k = (4K+1)$

dann läßt sich n_{AA} kürzer ausdrücken durch

$$n_{AA} = \frac{k\, n_{oA} + n_{oL} - \sqrt{k n_{oA}^2 + 2\, k n_{oL} n_{oA} + n_{oL}^2}}{2\, k}$$

Dieser Ausdruck wird nun zum Eliminieren von n_{AA} aus den Gleichungen für die Molenbrüche auf Seite 29 (Gleichungen (40), (41) und (42)) verwendet.

$$x_L = \frac{n_{oL}}{n_{oL} + n_{oA} - \dfrac{k n_{oA} + n_{oL} - \sqrt{k n_{oA}^2 + k n_{oL} n_{oA} + n_{oA}^2}}{2\, k}}$$

$$x_L = \frac{2\, k\, n_{oL}}{(2k-1)n_{oL} + k n_{oA} + \sqrt{k n_{oA}^2 + 2 k n_{oL} n_{oA} + n_{oL}^2}} \qquad (43)$$

und für

$$x_A = \frac{n_{oA} - 2n_{AA}}{n_{oL} + n_{oA} - n_{AA}} =$$

$$x_A = \frac{n_{oA} - \frac{2}{2k}(k n_{oA} + n_{oL} - \sqrt{k n_{oA}^2 + 2k n_{oL} n_{oA} + n_{oL}^2})}{n_{oL} + n_{oA} - \frac{1}{2k}(k n_{oA} + n_{oL} - \sqrt{k n_{oA}^2 + 2k n_{oA} n_{oL} + n_{oL}^2})}$$

$$x_A = \frac{2k n_{oA} - 2k n_{oA} - 2n_{oL} + 2\sqrt{k n_{oA}^2 + 2k n_{oL} n_{oA} + n_{oL}^2}}{2k n_{oL} + 2k n_{oA} - k n_{oA} - n_{oL} + \sqrt{k n_{oA}^2 + 2k n_{oL} n_{oA} + n_{oL}^2}}$$

$$x_A = \frac{-2n_{oL} + 2\sqrt{k n_{oA}^2 + 2k n_{oL} n_{oA} + n_{oL}^2}}{(2k-1)n_{oL} + k n_{oA} + \sqrt{k n_{oA}^2 + 2k n_{oL} n_{oA} + n_{oL}^2}}$$

Den erhaltenen Ausdruck für x_A kann man noch durch Erweitern mit der Summe der Einwaagemolzahlen auf Molenbrüche umformen, was für manche Zwecke nützlich ist; man erhält dadurch:

$$x_A = \frac{-2x_{oL} + 2\sqrt{kx_{oA}^2 + 2kx_{oL}x_{oA} + x_{oL}^2}}{(2k-1)x_{oL} + kx_{oA} + \sqrt{kx_{oA}^2 + 2kx_{oL}x_{oA} + x_{oL}^2}} = \frac{p_A}{p_{oA}} \qquad (44)$$

Gleichung (44) gibt den Zusammenhang des Molenbruches der Einermoleküle der Substanz A in der Lösung mit den Einwaagemolenbrüchen wieder. Auf diesen Molenbruch läßt sich nun wieder das RAOULTsche Gesetz anwenden. Das RAOULTsche Gesetz lautet in diesem Falle

$$p_A = p'_{oA} x_A$$

Wie immer, so bedeutet auch hier p'_{oA} den Dampfdruck der reinen Flüssigkeit A. "Rein" bedeutet, daß sie nur aus A besteht und keine andersartigen Moleküle, - also auch nicht AA! - enthält. Eine solche Flüssigkeit ist naturgemäß eine Fiktion, denn wenn eine Assoziation in Lösung vorliegt, dann ist sie mit Sicherheit auch in der realen reinen Flüssigkeit anzunehmen. p'_{oA} ist also n i c h t mit dem Dampfdruck der reinen realen Flüssigkeit A identisch, sondern von diesem verschieden. Wir müssen die reine reale Flüssigkeit vielmehr als ein Gemisch aus den Bestandteilen A und AA auffassen. Den Dampfdruck dieser Mischung, also der realen reinen Flüssigkeit, nennen wir p_{oA}.

Der Dampfdruck p'_{oA} ist nur eine fiktive Größe, die bei Anwendung des RAOULTschen Gesetzes eliminiert werden muß. Dies ist leicht, wenn man sich vergegenwärtigt, daß bei Abwesenheit des Lösungsmittels L der Partialdruck p_A in Gleichung (44) in den Dampfdruck der realen reinen Flüssigkeit p_{oA} übergehen muß. Setzt man also in Gleichung (44) $x_{oL} = 0$, dann erhält man (mit $x_{oA} = 1$):

$$x_A = \frac{p_{oA}}{p'_{oA}} = \frac{2\sqrt{k}}{k + \sqrt{k}}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit Gleichung (44), dann sieht man, daß durch Division von (44) durch den vorstehenden Ausdruck die unerwünschte Größe p'_{oA} eliminiert werden kann. Führt man das durch, dann erhält man schließlich eine Gleichung, die den Zusammenhang zwischen dem Partialdruck einer assoziierenden Komponente einer binären Mischung und den Einwaagebrüchen wiedergibt:

$$p_A = (\sqrt{k}+1)\,\frac{-x_{oL} + \sqrt{kx_{oA}^2 + 2kx_{oL}x_{oA} + x_{oL}^2}}{(2k-1)x_{oL} + kx_{oA} + \sqrt{kx_{oA}^2 + 2kx_{oL}x_{oA} + x_{oL}^2}}\,p_{oA} \qquad (45)$$

Mit dieser Gleichung lassen sich Mischungen mit positiver Abweichung vom RAOULTschen Gesetz in gewissen Grenzen quantitativ beschreiben.

Gleichung (45) kann nun noch weiter vereinfacht werden, wenn man berücksichtigt, daß $x_{oL} = 1-x_{oA}$ sein muß. Wenn man das in Gleichung (45) einsetzt, dann erhält man:

$$p_A = p_{oA}\,\frac{-(\sqrt{k}+1)\left[(1-x_{oA}) - \sqrt{kx_{oA}^2 + 2kx_{oA}(1-x_{oA}) + (1-x_{oA})^2}\right]}{(2k-1)(1-x_{oA}) + kx_{oA} + \sqrt{kx_{oA}^2 + 2kx_{oA} - 2kx_{oA}^2 + (1-x_{oA})^2}}$$

Durch geeignete einfache Zusammenfassung der einzelnen Summanden erhält man

$$p_A = \frac{x_{oA} - 1 + \sqrt{1 + (2x_{oA} - x_{oA}^2)(k-1)}}{k + (k-1)(1-x_{oA}) + \sqrt{1 + (2x_{oA} - x_{oA}^2)(k-1)}}\,p_{oA}\,(\sqrt{k}+1) \qquad (46)$$

p_A stellt den Partialdampfdruck der Komponente A über der Mischung A+L bei positiver Abweichung vom RAOULTschen Gesetz dar.
Einen analogen Ausdruck erhält man für p_L, wenn man mit Gleichung (43) die gleichen Rechenoperationen ausführt:

$$p_L = p_{oL} \frac{2k\,(1 - x_{oA})}{k + (k-1)(1-x_{oA}) - \sqrt{1 + (2x_{oA} - x_{oA}^2)(k-1)}} \qquad (46a)$$

Es soll nun gezeigt werden, daß Gleichung (46) für kleine Molenbrüche x_{oA} in das HENRYsche Gesetz übergeht, d.h. p_A wird dann eine lineare Funktion von x_{oA} vom Ordinatenabschnitt Null.
Für kleine Werte von $(2x_{oA} - x_{oA}^2)(k-1)$ kann man die Wurzel in Reihe entwickeln und nach dem zweiten Glied abbrechen:

$$p_A \approx \frac{x_{oA} - 1 + 1 + 0{,}5\,(2x_{oA} - x_{oA}^2)(k-1)}{k + (k-1)(1-x_{oA}) + 1 + 0{,}5(2x_{oA} - x_{oA}^2)(k-1)} \; (\sqrt{k} + 1)p_{oA}$$

Zusammenfassung liefert

$$p_A \approx \frac{kx_{oA} - 0{,}5\, x_{oA}^2(k-1)}{2k - 0{,}5\, x_{oA}^2\,(k-1)}\, p_{oA}\,(\sqrt{k} + 1)$$

Ist hierin wiederum $0{,}5\, x_{oA}^2(k-1)$ klein gegen kx_{oA}, dann kann man diese Größe vernachlässigen und schreiben

$$p_A \approx p_{oA}\, \frac{\sqrt{k} + 1}{2}\, x_{oA} \qquad (47)$$

Gleichung (47) bedeutet, daß das HENRYsche Gesetz Gültigkeit besitzt, denn nach ihr ist der Partialdampfdruck von A seinem Molenbruch proportional. Aus Gleichung (47) läßt sich jetzt die Gleichgewichtskonstante der Assoziation bzw. der Dissoziation berechnen, indem man nach k auflöst und dann für dieses wieder 4K+1 einführt.

$$\frac{2p_A}{p_{oA}\, x_{oA}} = 1 + \sqrt{k}$$

$$k = \frac{4p_A^2}{p_{oA}^2\, x_{oA}^2} - \frac{4p_A}{p_{oA}\, x_{oA}} + 1 = 4K_{AA} + 1$$

$$K_{AA} = \frac{h^2}{p_{oA}^2} - \frac{h}{p_{oA}} \qquad (48)$$

Mit Hilfe von Gleichung (48) ist es leicht möglich, aus der Konstanten h des HENRYschen Gesetzes eine Gleichgewichtskonstante der Assoziation abzuleiten. Ist das HENRYsche Gesetz in größeren Konzentrationsbereichen nicht mehr gültig, so läßt sich K dennoch aus (48) berechnen, wenn man die Steigung der Nullpunktstangente an Stelle der HENRY-Konstanten verwendet. Um diese Steigung zu erhalten, kann man die Ausdrücke p/x auf Null extrapolieren.

b) Negative Abweichung vom RAOULTschen Gesetz.

Die chemische Interpretation negativer Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz läuft darauf hinaus, in der Mischung die Ausbildung von Molekülverbindungen zu fordern. Diese Gedankengänge gehen ebenfalls auf DOLEZALEK (Lit.15) zurück. Auch hier erhält man, wie bei der Behandlung positiver Abweichungen, Gleichungen, die die

Abhängigkeit des Dampfdrucks vom Molenbruch wiedergeben. Voraussetzung ist die Annahme eines bestimmten Reaktionsschemas. Es soll hier das einfachste und am häufigsten realisierte Reaktionsschema

$$A + D = (AD) \qquad (I)$$

behandelt werden.

Wie man sich leicht überlegen kann, hat man für die im Gleichgewicht vorliegenden Molzahlen die folgenden Ansätze zu machen:

$n_A = n_{oA} - n_{AD}$; $n_D = n_{oD} - n_{AD}$ und $n_{AD} = n_{oA} - n_A$

Die Gesamtmolzahl ist demnach

$N = n_A + n_D + n_{AD} = n_{oA} + n_{oD} - n_{AD}$

Mit diesen Zahlen für die Molenbrüche der beteiligten Substanzen ergeben sich die Ausdrücke

$$x_A = \frac{n_{oA} - n_{AD}}{n_{oA} + n_{oD} - n_{AD}} \qquad (49)$$

$$x_D = \frac{n_{oD} - n_{AD}}{n_{oA} + n_{oD} - n_{AD}} \qquad (50)$$

$$x_{AD} = \frac{n_{AD}}{n_{oA} + n_{oD} - n_{AD}} \qquad (51)$$

Die Gleichung für K_{AD} soll nun, ganz, wie es im vorigen Abschnitt geschah, nach n_{AD} aufgelöst werden; der erhaltene Ausdruck gibt dann wieder einen Zusammenhang zwischen dem Partialdampfdruck und der Zusammensetzung der Mischung.

Das Massenwirkungsgesetz liefert

$$K_{AD} \frac{n_{AD}(n_{oA} + n_{oD} - n_{AD})}{(n_{oA} - n_{AD})(n_{oD} - n_{AD})} \qquad (52)$$

Die Auflösung der Gleichung (52) nach x_{AD} geht nach folgendem Rechengang vor sich:

$$0 = K_{AD}n_{oA}n_{oD} - K_{AD}n_{oA}n_{AD} - K_{AD}n_{oD}n_{AD} + K_{AD}n_{AD}^2 - n_{AD}(n_{oA} + n_{oD}) + n_{AD}^2$$

$$K_{AD}n_{oA}n_{oD} - n_{AD}(K+1)(n_{oA} + n_{oD}) + (K+1)n_{AD}^2 = 0$$

$$n_{AD} = \frac{(K+1)(n_{oA} + n_{oD}) \pm \sqrt{(K+1)^2(n_{oA} + n_{oD})^2 - 4(K+1)Kn_{oA}n_{oD}}}{2(K+1)}$$

Umformen liefert

$$n_{AD} = \frac{n_{oA} + n_{oD}}{2} \pm \sqrt{\frac{(n_{oA} + n_{oD})^2}{4} - \frac{K}{K+1} n_{oA}n_{oD}}$$

Dieser Ausdruck wird in die Gleichungen für die Molenbrüche (49), (50) und (51) eingesetzt und liefert

$$x_A = \frac{n_{oA} - \frac{n_{oA} + n_{oD}}{2} \pm \sqrt{\frac{(n_{oA} + n_{oD})^2}{4} - \frac{K}{K+1} n_{oA}n_{oD}}}{n_{oA} + n_{oD} - \frac{n_{oA} + n_{oD}}{2} \pm \sqrt{\frac{(n_{oA} + n_{oD})^2}{4} - \frac{K}{K+1} n_{oA}n_{oD}}}$$

Hier wird mit der Molzahlsumme der Einwaage erweitert, wodurch die Molzahlen in die Molenbrüche übergehen. Setzt man weiter für $4K/K+1 = k$, multipliziert mit 2 und faßt geeignet zusammen, kann man schreiben

$$x_A = \frac{x_{oA} - x_{oD} \pm \sqrt{1 - kx_{oA}x_{oD}}}{1 \pm \sqrt{1 - kx_{oA}x_{oD}}}$$

Da für $x_{oA} = x_A = 0$ der Zähler des Bruches verschwinden muß, ist in diesem Fall die positive Wurzel zu nehmen. Man kann den letzten Ausdruck noch vereinfachen, indem man mit (1-Wurzel) erweitert; dann fällt die Wurzel im Nenner fort, und Ausmultiplizieren und Zusammenfassen im Zähler liefern die gesuchte Gleichung (53):

$$x_A = \frac{kx_{oA} - 2 + 2\sqrt{1 - kx_{oA}x_{oD}}}{kx_{oA}} \qquad (53)$$

Wegen der Symmetrie der Gleichungen ergibt sich der analoge Ausdruck für x_D einfach durch Vertauschen der Indices.

$$x_D = \frac{kx_{oD} - 2 + 2\sqrt{1 - kx_{oD}x_{oA}}}{kx_{oD}} \qquad (54)$$

Durch Subtraktion der Gleichungen (53) und (54) von 1 erhält man den analogen Ausdruck für x_{AD}, für den man nach einigen elementaren Umformungen Gleichung (55) erhält.

$$x_{AD} = \frac{2 - kx_{oA}x_{oD} - 2\sqrt{1 - kx_{oA}x_{oD}}}{kx_{oA}x_{oD}} \qquad (55)$$

Ersetzt man in den Gleichungen (53), (54) und (55) die Molenbrüche x_A, x_D und x_{AD} mit Hilfe des RAOULTschen Gesetzes durch die Partialdampfdrucke, dann ist auf diesem Wege eine Beschreibung des Dampfdruckverlaufes mit der Zusammensetzung der Mischung möglich. Man erhält die Gleichungen (mit $k = 4K_{AD}/(K_{AD}+1)$):

$$p_A = p_{oA} \frac{kx_{oA} - 2 + 2\sqrt{1 - kx_{oA}x_{oD}}}{kx_{oA}} \qquad (56)$$

$$p_D = p_{oD} \frac{kx_{oD} - 2 + 2\sqrt{1 - kx_{oA}x_{oD}}}{kx_{oD}} \qquad (57)$$

$$p_{AD} = p_{oAD} \frac{2 - kx_{oA}x_{oD} + 2\sqrt{1 - kx_{oA}x_{oD}}}{kx_{oA}x_{oD}} \qquad (58)$$

Die Gleichungen (56), (57) und (58) liefern also den Dampfdruck der Komponenten A, D und AD über binären Mischungen aus A und D bei negativer Abweichung vom RAOULTschen Gesetz.

B) Das ternäre System.

Für die chemische Interpretation der Verhältnisse an ternären Systemen soll nur der in dieser Arbeit besonders interessierende Fall der negativen Abweichung vom RAOULTschen Gesetz zur Sprache kommen. Wir behandeln den Fall, daß zwei Substanzen A und D in einer Lösung im Lösungsmittel L Molekülverbindungen AD bilden können. Im Anschluß daran soll noch die Möglichkeit untersucht werden, daß die Molekülverbindung AD noch ein weiteres Molekül A zu der Molekülverbindung A_2D anlagern kann.

Für die Reaktion

$$A + D + L = L + AD \qquad (III)$$

liefert das Massenwirkungsgesetz die Dissoziationskonstante

$$K_{AD} = \frac{x_A x_D}{x_{AD}} \qquad (59)$$

Wenn für die Lösung der Komponente A in dem Lösungsmittel L ohne Zusatz von D das HENRYsche Gesetz gilt, kennt man aus Dampfdruckmessungen den Gleichgewichtsmolenbruch x_A nach Gleichung (60)

$$x_A = \frac{p_A}{h} \tag{60}$$

Die Gleichgewichtsmolenbrüche der Bestandteile D, AD und L sind, wie auch im binären System, aus stöchiometrischen Überlegungen zugänglich.
Die Ansätze entsprechen durchaus den Gleichungen (49) und (50).
Die Molzahlen im Gleichgewicht sind

$$n_D = n_{oD} - n_{AD}$$
$$n_{AD} = n_{oA} - n_A$$

Die entsprechenden Molenbrüche sind

$$x_D = \frac{n_D}{n_L + n_A + n_D + n_{AD}} = \frac{n_{oD} - n_{AD}}{n_L + n_A + n_D + n_{AD}} \tag{61}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_L + n_A + n_D + n_{AD}} = \frac{n_{oA} - n_{AD}}{n_L + n_A + n_D + n_{AD}} \tag{62}$$

Gleichung (61) und Gleichung (62) werden mit der Summe der Einwaagemolenbrüche erweitert; Ausmultiplikation und nachfolgendes Zusammenfassen der Ausdrücke mit n_{oA} bzw. n_{oD} liefern dann die folgenden Gleichungen:

$$x_A = x_{oA} - x_{AD}(1-x_{oA}) \tag{63}$$
$$x_D = x_{oD} - x_{AD}(1-x_{oD}) \tag{64}$$

Mit den Gleichungen (60), (63) und (64) liegen nun drei Gleichungen für die drei Unbekannten x_A, x_D und x_{AD} in Gleichung (59) vor, so daß diese bestimmt werden können. Mit Hilfe von (60) erhält man aus (63)

$$x_{AD} = \frac{x_{oA} - x_A}{1 - x_{oA}} \tag{65}$$

Nun wird (65) in (64) eingesetzt:

$$x_D = x_{oD} - \frac{x_{oA} - x_A}{1 - x_{oA}} (1 - x_{oD})$$

$$x_D = \frac{x_{oD}\,(1 - x_{oA}) - (x_{oA} - x_A)\,(1 - x_{oD})}{(1 - x_{oA})} \tag{66}$$

Einsetzen von Gleichung (65) und Gleichung (66) in das Massenwirkungsgesetz Gleichung (59) liefert

$$K_{AD} = x_A \frac{x_{oD}\,(1 - x_{oA}) - (x_{oA} - x_A)\,(1 - x_{oD})}{x_{oA} - x_A}$$

$$K_{AD} = \frac{x_A}{x_{oA} - x_A} x_{oD}\,(1-x_{oA}) - x_A(1 - x_{oD}) \tag{67}$$

In Gleichung (67) stehen auf der rechten Seite nur bekannte Größen, da x_A aus Gleichung (60) bekannt ist. Sie kann jetzt noch etwas handlicher gestaltet werden, wenn man einführt

$$\frac{x_A}{x_{oA}} = f_A = \frac{p_A}{h\,x_{oA}} \tag{68}$$

Das liefert mit Gleichung (67)

$$K_{AD} = \frac{f_A}{1-f_A} x_{oD} (1-x_{oA}) - f_A x_{oA} (1-x_{oD}) \qquad (69)$$

Legt man sich, wie es in der vorliegenden Untersuchung geschah, auf ein bestimmtes Molzahlverhältnis der Komponente D zum Lösungsmittel L in der Einwaage fest, dann läßt sich Gleichung (69) noch weiter vereinfachen:

$$\frac{n_{oL}}{n_{oD}} = \frac{x_{oL}}{x_{oD}} = (Q-1); \quad x_{oL} + x_{oD} = Q x_{oD} = (1-x_{oA})$$

Mit Hilfe dieser Festsetzung wird in Gleichung (69) x_{oD} durch x_{oA} und Q ausgedrückt:

$$K_{AD} = \frac{f_A}{1-f_A} \frac{(1-x_{oA})^2}{Q} - f_A x_{oA} \frac{Q-(1-x_{oA})}{Q} \qquad (70)$$

Aus Gleichung (70) läßt sich eine interessante Schlußfolgerung ziehen. K_{AD} kann nur dann eine Konstante sein, wenn sich bei Variation von x_{oA} die Größe f_A entsprechend ändert. Ist f_A eine Konstante, dann ist K_{AD} zwangsläufig eine (quadratische) Funktion von x_{oA}. Findet man f_A also konstant, dann stellt sich gar kein chemisches Gleichgewicht der Art ein, wie wir es im Schema (III) den Berechnungen zugrunde gelegt hatten.

Wann ist nun f_A eine Konstante? Offenbar dann, wenn p_A dem Produkt hx_{oA} proportional ist, das heißt also, wenn p_A/x_{oA} der HENRYkonstanten h der binären Lösung proportional ist. Das ist aber gleichbedeutend mit einer Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes auch für das ternäre Gemisch. Gilt also das HENRYsche Gesetz, dann ist damit die Bildung von Komplexen der Zusammensetzung 1 : 1 ausgeschlossen. Andererseits kann man, wenn man die Bildung solcher Komplexe postuliert, keine Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes erwarten, sondern muß Abweichungen von ihm fordern.

Wir wenden uns nun dem Fall zu, daß über das besprochene Gleichgewicht

$$L + A + D = L + AD \qquad (III)$$

hinaus noch ein zweites der Art

$$L + AD + A = L + A_2D \qquad (IV)$$

erfüllt ist; dann ändern sich alle stöchiometrischen Voraussetzungen. Eine Gültigkeit der Gleichung (70) kann nicht mehr erwartet werden. Dennoch ist der Gedankengang, der zur Aufstellung einer Arbeitsgleichung für die Gleichgewichtskonstante des Schemas IV führt, den vorangegangenen durchaus analog.

Es liege also ein derartiger Fall simultaner Gleichgewichte vor. Auf jedes der beiden Gleichgewichte in der Lösung ist das Massenwirkungsgesetz anzuwenden. Dazu benötigt man wieder die Gleichgewichtsmolzahlen der beteiligten Stoffe. Es ist

$$n_A = n_{oA} - n_{AD} - 2n_{A_2D} \qquad (71)$$

$$n_D = n_{oD} - n_{AD} - n_{A_2D} \qquad (72)$$

$$N = n_L + n_A + n_D + n_{AD} + n_{A_2D} = n_L + n_A + n_{oD}$$

daraus

$$N = n_L + n_{oA} + n_{oD} - n_{AD} - 2n_{A_2D} \qquad (73)$$

$$N_o = n_L + n_{oA} + n_{oD} \qquad (74)$$

Weiter gilt

$$K_{AD} = x_A \frac{x_D}{x_{AD}} \qquad (75)$$

$$K_{A_2D} = x_A \frac{x_{AD}}{x_{A_2D}} \qquad (76)$$

Aus den Gleichungen (71), (72) und (73) berechnet man die Molenbrüche

$$x_A = \frac{(n_{oA} - n_{AD} - 2n_{A_2D})}{N} \qquad (77)$$

$$x_D = \frac{n_{oD} - n_{AD} - n_{A_2D}}{N} \qquad (78)$$

Die Gleichungen (77) und (78) werden nun dadurch umgeformt, daß man mit der Summe der Einwaagemolzahlen erweitert, den Zähler ausmultipliziert und die einzelnen Glieder geeignet zusammenfaßt. So kommt man zu

$$x_A = x_{oA} - (x_{AD} + 2x_{A_2D})(1 - x_{oA}) \qquad (79)$$

und

$$x_D = x_{oD}(1 + x_{A_2D}) - (x_{AD} + x_{A_2D})(1 - x_{oD}) \qquad (80)$$

Aus Gleichung (79) erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung (76):

$$x_{AD} = \frac{x_{oA} - x_A}{1-x_{oA}} - 2x_{A_2D} = \frac{x_{oA} - x_A}{1-x_{oA}} - 2x_A \frac{x_{AD}}{K_{A_2D}} =$$

$$x_{AD} = \frac{K_{A_2D}(x_{oA} - x_A)}{(1-x_{oA})(K_{A_2D}+2x_A)} \qquad (81)$$

Setzt man Gleichung (81) in Gleichung (76) ein, dann folgt

$$x_{A_2D} = \frac{x_A(x_{oA} - x_A)}{(1-x_{oA})(K_{A_2D}+2x_A)} \qquad (82)$$

Nun kann man die Gleichungen (81) und (82) in Gleichung (80) einsetzen; so erhält man eine Gleichung für x_D. Dividiert man diese durch Gleichung (81) und formt geeignet um, dann erhält man

$$\frac{x_D}{x_{AD}} = \frac{x_{oD}(1-x_{oA})(K_{A_2D}+2x_A)}{K_{A_2D}(x_{oA} - x_A)} + \frac{2x_{oD}x_A - K_{A_2D}(1-x_{oD}) - x_A}{K_{A_2D}} \qquad (83)$$

Führt man weiter ein

$$x_{oD} = \frac{1-x_{oA}}{Q}, \text{ dann folgt}$$

$$\frac{x_D}{x_{AD}} = \frac{(1-x_{oA})^2}{Q(x_{oA}-x_A)} + \frac{2x_A(1-x_{oA})^2}{QK_{A_2D}(x_{oA}-x_A)} + \frac{2x_A(1-x_{oA})}{QK_{A_2D}} - \frac{Q-(1-x_{oA})}{Q} - \frac{x_A}{K_{A_2D}}$$

Multiplikation dieses Ausdrucks mit x_A liefert die wahre Konstante K^o_{AD} des 1:1-Gleichgewichts. Auf der rechten Seite kann man den ersten und den vierten Summanden zusammenfassen; sie liefern zusammen die Funktion Gleichung (70), und man kann dann dafür die scheinbare 1:1-Gleichgewichtskonstante K_{AD}, die eine Funktion des Molenbruches ist, einsetzen:

$$\frac{x_D}{x_{AD}} x_A = K^o_{AD} = \frac{x_A}{x_{oA}-x_A}\frac{(1-x_{oA})^2}{Q} - x_A(Q-1+x_{oA}) + \frac{2x_A^2}{QK_{A_2D}}\left(\frac{(1-x_{oA})^2}{(x_{oA}-x_A)} + (1-x_{oA}) - \frac{Q}{2}\right)$$

$$K^o_{AD} = K_{AD} + \frac{2x_A}{K_{A_2D}} K_{AD} + \frac{x^2}{K_{A_2D}} \qquad (84)$$

Aus Gleichung (84) läßt sich K_{A_2D} berechnen:

$$K_{A_2D} = \frac{2K_{AD}x_A + x_A^2}{K_{AD}^o - K_{AD}} \qquad (85)$$

Zur Auswertung der Gleichung (85) benötigt man Angaben über K_{AD}^o, die nicht von vornherein gegeben sind. Aus (84) ersieht man, daß für $x_A = 0$ $K_{AD} = K_{AD}^o$ sein muß. Um K_{AD}^o zu ermitteln, muß man also die Werte für K_{AD}, die man aus Gleichung (70) erhält, auf den Molenbruch Null extrapolieren. Damit ist auch ein solches System simultaner Gleichgewichte durch Dampfdruckmessungen erfaßbar.

3. Die physikalische Interpretation der Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz.

A) Das binäre System.

Die chemische Interpretation der Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz trifft sicher in vielen Fällen das Richtige, doch sind auch verschiedene Fälle bekannt geworden, in denen die chemische Interpretation zu absurden Ergebnissen geführt hat. So war es beispielsweise notwendig, in der Lösung von Argon in Stickstoff für das Argon Doppelmoleküle anzunehmen (Lit. 16). Davon ganz abgesehen, gibt es verschiedene Fälle, die sich mit der chemischen Methode überhaupt nicht befriedigend erklären lassen, z.B. das System CS_2/Aceton.

Diese Diskrepanz führte zu dem Versuch, die Partialdampfdruckkurven auf rein physikalischem Wege zu deuten. Die allgemeinste Grundlage dieser Betrachtungen geht auf SCATCHARD (Lit.17) zurück. Der Grundgedanke der Methode ist, durch möglichst einfache Ansätze das chemische Potential der Mischungspartner zu berechnen. Es ist ja das chemische Potential eines Bestandteils einer Mischung direkt mit der Aktivität dieses Teils gekoppelt, also nach Gleichung (37) auch mit dessen Partialdampfdruck:

$$\mu_i - \mu_{oi} = RT \ln a_i \qquad (86)$$

Andererseits ist das chemische Potential durch GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung mit den Restgrößen der Enthalpie und der Entropie verknüpft:

$$\mu_i - \mu_{oi} = h_i - Ts_i \qquad (87)$$

Hierin ist s_i die partielle molare Restentropie der Mischung und h_i die differentielle Mischungswärme. Es gilt also, diese Größen zu berechnen, um zum chemischen Potential und damit zur Partialdampfdruckkurve zu gelangen.

Zu diesem Zweck dachte sich SCATCHARD die molare Energie U_i (er forderte, daß beim Mischen keine Volumenänderungen auftreten sollten, setzte also U = H) einer Flüssigkeit zusammengesetzt aus der inneren Energie des idealen Gases U_o und einer Kohäsionsenergie u_i, die im wesentlichen die Verdampfungswärme enthält, und in der die Wechselwirkungsenergien der einzelnen Flüssigkeitsteilchen zum Ausdruck kommen.

$$U_i = U_o - u_i \qquad (88)$$

Dividiert man diese so definierte Kohäsionsenergie $-u_i$ durch das Molvolumen der Flüssigkeit, dann erhält man die Kohäsionsenergiedichte z_{ii} der Flüssigkeit nach

$$z_{ii} = \frac{-u_i}{v_i} \qquad (89)$$

Die Kohäsionsenergiedichte setzt sich nun aus den Wechselwirkungsenergien zusammen, die gleichartige und ungleichartige Teilchen aufeinander ausüben. Wir bezeichnen sie mit u_M. Die Differenz aus u_M und den Kohäsionsenergieen der reinen Flüssigkeiten liefert uns die integrale Mischungswärme, aus der die differentielle Mischungswärme zugänglich ist. Die Größe u_M kann wie folgt berechnet werden:

Die Mischung besteht aus n_A Teilchen der Sorte A und n_D Teilchen der Sorte D. Die Wahrscheinlichkeit, unter $n_A + n_D$ Teilchen ein Teilchen A herauszugreifen, ist $n_A/(n_A+n_D) = x_A$. Die relative Häufigkeit des Auftretens eines Molekülpaares AA ist dann gleich dem Quadrat dieses Wertes, also gleich x_A^2. Analoges gilt für die relative Häufigkeit eines Paares DD, sie ist gleich x_D^2. Die eines Paares AD ist aber $n_An_D/(n_A+n_D)^2 + n_Dn_A/(n_A+n_D)^2 = 2x_Ax_D$. Betrachtet man nicht die Teilchen selbst, sondern die von ihnen eingenommenen Volumina, dann treten an die Stelle dieser Werte die Zahlen

$$g_{AA} = \frac{x_A^2 v_A^2}{(x_Av_A + x_Dv_D)^2}; \qquad g_{DD} = \frac{x_D^2 v_D^2}{(x_Av_A+x_Dv_D)^2}; \qquad g_{AD} = \frac{2x_Av_Ax_Dv_D}{(x_Av_A+x_Dv_D)^2}$$

Die Zahlen g sind die Gewichte, die den in den Kohäsionsenergiedichten zum Ausdruck kommenden Wechselwirkungsenergien beizulegen sind. Man kann demnach für die gesamte Kohäsionsenergiedichte ansetzen:

$$z_M = \frac{-u_M}{x_Av_A+x_Dv_D} = \frac{x_A^2v_A^2z_{AA} + 2x_Av_Ax_Dv_Dz_{AD} + x_D^2v_D^2z_{DD}}{(x_Av_A+x_Dv_D)^2}$$

oder

$$-u_M = \frac{x_A^2v_A^2z_{AA} + 2x_Av_Ax_Dv_Dz_{AD} + x_D^2v_D^2z_{DD}}{x_Av_A+x_Dv_D} \qquad (90)$$

Um die integrale Mischungswärme zu erhalten, müssen von u_M die Kohäsionsenergien der reinen Komponenten u_A und u_D subtrahiert werden;

$$^iw_M = u_M - x_Au_A - x_Du_D = u_M - z_{AA}v_Ax_A - z_{DD}x_Dv_D \qquad (91)$$

Setzt man nun für u_M den Ausdruck von Gleichung (90) ein, dann ergibt sich nach einfacher Umformung

$$^iw_M = \frac{x_Av_A\ x_Dv_D}{x_Av_A+x_Dv_D}\ (z_{AA} + z_{DD} - 2z_{AD}) \qquad (92)$$

Die Kohäsionsenergiedichte z_{ij} entspricht nach Gleichung (89) der Wechselwirkungsenergie der Moleküle der Sorte i untereinander, während z_{ij} der Wechselwirkungsenergie der Moleküle der Sorte i mit denen der Sorte j entspricht. Die SCATCHARDschen Überlegungen kommen vollkommen ohne Modellvorstellung über die physikalische Natur der Wechselwirkung aus, sodaß sie sehr allgemein anwendbar sind.

Ist in Gleichung (92) $2z_{AD} = z_{AA} + z_{DD}$, mit anderen Worten, sind die Kohäsionsenergiedichten bei Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilchen das arithmetische Mittel der zwischen gleichen Teilchen, dann tritt keine Mischungswärme auf. Es liegt dann also eine ideale oder eine athermische Mischung vor. Da bei regulären und irregulären Mischungen aber die integrale Mischungswärme von Null verschieden ist, kann hier z_{AD} nicht das arithmetische Mittel aus z_{AA} und z_{DD} sein; SCATCHARD nimmt an, daß hier das geometrische Mittel zu nehmen sei.

$$z_{AD} = \sqrt{z_{AA}\ z_{DD}} \qquad (93)$$

Um zum chemischen Potential des Stoffes A in der Mischung zu gelangen, benötigt man die partielle molare Entropie der Mischung und die differentielle Mischungswärme des Partners A und Partners D. Diese letztere erhält man aus der integralen Mischungswärme durch Multiplikation mit der Gesamtmolzahl $n_A + n_D$ und Differentiation nach n_i bei konstanten n_j. (Näheres siehe Lehrbücher der Thermodynamik, z.B. bei KORTÜM, Lit.18). Dazu wird Gleichung (92) noch etwas umgeformt, indem man einführt

$$r_i = \frac{n_iv_i}{n_iv_i+n_jv_j} \quad (94) \quad \text{und} \quad Z_{ij} = z_{ii} + z_{ij} - 2z_{ij} \qquad (95)$$

Setzt man das in Gleichung (92) ein, dann erhält man für die integrale Mischungswärme

$$i_{W_M} = \frac{\Delta H}{n_A+n_D} = \frac{n_A v_A+n_D v_D}{n_A+n_D} r_A \; r_D \; Z_{AD} \qquad (96)$$

oder für ΔH

$$\Delta H = (n_A v_A+n_D v_D) r_A r_D Z_{AD} \qquad (97)$$

Die Differentiation von ΔH nach n_A bei konstantem n_D liefert die gesuchte differentielle Mischungswärme. Aus Gleichung (97) folgt:

$$d_{W_{M_A}} = \left(\frac{d\,\Delta H}{dn_A}\right)_{n_B} = v_A r_A r_B Z_{AB} + (n_A v_A+n_D v_D) Z_{AD} \left(r_A \frac{dr_D}{dn_A}+r_D \frac{dr_A}{dn_A}\right) \qquad (98)$$

$$\frac{dr_A}{dn_A} = \frac{(n_A v_A+n_D v_D) v_A - n_A v_A^2}{(n_A v_A+n_D v_D)^2} = \frac{r_D v_A}{n_A v_A+ n_D v_D}$$

$$\frac{dr_D}{dn_A} = \frac{-n_D v_A v_D}{(n_A v_A+n_D v_D)^2} = -\frac{r_D v_A}{n_A v_A+n_D v_D}$$

Einsetzen der Differentialquotienten in Gleichung (98) ergibt

$$d_{W_{M_A}} = h_A = v_A r_A r_D Z_{AD} + v_A r_D^2 Z_{AD} - v_A r_A r_D Z_{AD} = v_A r_D^2 Z_{AD} \qquad (99)$$

Mit Gleichung (99) ist die Restenthalpie der Mischung gegeben. Zusammen mit der partiellen molaren Restentropie des Stoffes A liefert sie dessen chemisches Potential in der Lösung. Beschränkt man sich auf reguläre Mischungen, in denen die Restentropie der Mischung durch $-R \ln x_{oi}$ gegeben ist, dann erhält man für das chemische Potential:

$$\mu_A - \mu_{oA} = RT \ln a_A = h_A - Ts_A = RT \ln x_{oA} + v_A r_D^2 Z_{AD}$$

$$\mu_A - \mu_{oA} = RT \ln a_A = RT \ln x_{oA} + v_A r_D^2 (z_{AA} + z_{DD} - 2z_{AD}) \qquad (100)$$

Diese Gleichung (100) gilt nun sowohl für positive wie für negative Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz. Ist $z_{AA}+z_{DD}$ größer als $2z_{AD}$, dann ist das letzte Glied der Gleichung (100) positiv, und es resultiert eine positive Abweichung vom RAOULTschen Gesetz. Solche treten also immer auf, wenn die Wechselwirkungsenergien zwischen gleichen Teilchen in summa größer sind als zwischen ungleichen. Ist das Gegenteil der Fall, ist also $2z_{AD}$ größer als $z_{AA} + z_{DD}$, dann resultiert ein negatives Enthalpieglied in Gleichung (100), und man bemerkt eine negative Abweichung vom RAOULTschen Gesetz.

Diese Vorstellungen lassen sich zwanglos auf ternäre Systeme übertragen, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

B. Das ternäre System.

Macht man für eine ternäre Mischung den gleichen Ansatz, der schon bei den binären Mischungen zu den Chemischen Potentialen führte, dann kommt man zu analogen Ergebnissen wie dort. Man schreibt entsprechend

$$i_{W_M} = + u_M - x_A u_A - x_D u_D - x_L u_L =$$

$$\frac{x_i^2 v_i^2 z_{ii} + 2x_A v_A x_D v_D z_{AD} + 2x_D v_D x_L v_L z_{DL} + 2x_L v_L x_A v_A z_{LA}}{x_i v_i}$$

$$- x_A v_A z_{AA} - x_D v_D z_{DD} - x_L v_L z_{LL}$$

Führt man wieder ein

$$r_i = \frac{x_i v_i}{\sum x_i v_i} \qquad \text{und} \qquad Z_{ij} = -2z_{ij} + z_{ii} + z_{jj}$$

dann folgt durch einfache Umformungen (indem man die Gleichung auf einen Nenner bringt, mit $\sum x_i v_i$ erweitert und schließlich nach Einführen von r und Z zusammenfaßt):

$$i_{W_M} = (x_A v_A + x_D v_D + x_L v_L)(r_A r_D Z_{AD} + r_D r_L Z_{DL} + r_L r_A Z_{LA}) \qquad (101)$$

Multiplikation mit der Gesamtmolzahl liefert wieder ΔH, und durch Differentiation erhält man daraus die differentielle Mischungswärme; der Rechengang ist dem beim binären System verwendeten vollkommen analog, so daß hier bloß die Ergebnisse verzeichnet werden müssen:

$$h_A = v_A(Z_{LA} r_L^2 + Z_{AD} r_D^2 + (Z_{LA} + Z_{AD} - Z_{LD}) r_L r_D) \qquad (102)$$

$$h_D = v_D(Z_{LD} r_L^2 + Z_{AD} r_A^2 + (Z_{LD} + Z_{AD} - Z_{LA}) r_L r_A) \qquad (103)$$

$$h_L = v_L(Z_{LA} r_A^2 + Z_{LD} r_D^2 + (Z_{LA} + Z_{LD} - Z_{AD}) r_A r_D) \qquad (104)$$

Für eine reguläre Mischung läßt sich jetzt wieder das chemische Potential jedes Bestandteils der Mischung berechnen: z.B.

$$\mu_A - \mu_{oA} = RT \ln a_A =$$

$$RT \ln a_A = RT \ln x_A + v_A((r_L Z_{LA} + r_D Z_{AD})(1-r_A) - r_L r_D Z_{LD}) \qquad (105)$$

Nach Gleichung (105) kann man sich das Verhalten eines ternären Systems durch Überlagerung des Verhaltens dreier binärer Systeme zustande gekommen denken.
Ist also das Verhalten der einzelnen binären Systeme und damit deren Parameter Z_{ij} bekannt, dann kann nach den hier benutzten Vorstellungen auch das ternäre System beschrieben werden.

Richtet man es so ein, daß die Abweichungen des binären Systems Z_{ij} vom RAOULTschen Gesetz, die der beiden anderen binären Systeme LD und AL weit überwiegt, dann kann Gleichung (105) sehr stark vereinfacht werden. Die Glieder mit Z_{LA} und Z_{LD} können dann vernachlässigt werden, und es resultiert eine Gleichung, die der Gleichung (100) sehr weitgehend entspricht:

$$\mu_A - \mu_{oA} = RT \ln a_A = RT \ln x_{oA} + v_A(1-r_A) r_D (z_{AA} + z_{DD} - 2z_{AD}) \qquad (106)$$

Auch hier, wie im Falle der Gleichung (100), wird die Richtung der Abweichung vom RAOULTschen Gesetz vom Vorzeichen der Größe Z_{AD} bestimmt. Ist es negativ, also $2z_{AD}$ sehr viel größer als $z_{AA} + z_{DD}$, dann folgt auch eine negative Abweichung vom RAOULTschen Gesetz und vice versa. Die Gleichungen (100) und (106) sind einander vollkommen analog und unterscheiden sich nur im Koeffizienten von Z_{AD}.

Man kann Gleichung (106) noch weiter vereinfachen, wenn man sich auf kleine Änderungen des Molenbruchs x_A beschränkt; in diesem Falle kann man x_{oA} proportional r_A setzen wegen

$$r_i = \frac{v_i}{\sum x_i v_i} x_{oi} = \frac{v_i}{V} \sum n_i \cdot x_{oi} = \text{konst.} \; x_{oi}$$

(Es ist $\sum x_i v_i = V/\sum n_i$, denn Multiplikation mit $\sum n_i$ liefert für das Gesamtvolumen $V = n_1 v_1 + n_2 v_2 + \ldots$. Konstanz der v_i war bei der gesamten Ableitung vorausgesetzt.) Variiert man weiter nur die Menge des Bestandteils A, dann kann man, da auch die Menge von L unverändert bleibt, x_D proportional $(1-x_{oA})$ setzen, denn es ist nach Seite 37 $x_{oD} = (1-x_{oA})/Q$.
Berücksichtigt man diese Zusammenhänge, dann läßt sich Gleichung (106) auch kurz schreiben, da $v_i \sum n_i = V$, also $r_i = x_i$ ist, wenn die v_i einander etwa gleich sind

$$RT \ln a_A = RT \ln p_i/p_{oi} = RT \ln x_{oA} + C(1-x_{oA})^2 \qquad (107)$$

mit $C = \frac{v_A Z_{AD}}{Q}$

In dieser Gleichung (107) stecken einige Voraussetzungen, vor allem die, daß die Lösung sich regulär verhalten soll - daß also das Entropieglied gegenüber einer idealen Lösung nicht verändert sein soll. Ist dies der Fall, dann wäre die Konstante C unter einigen Einschränkungen ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen A und D, da sie den wesentlichen Faktor Z_{AD} enthält.

Wenn jedoch, wie vorausgesetzt werden mußte, die Wechselwirkung zwischen den Teilchen A und D sehr groß sein soll, sollte man annehmen, daß zwischen ihnen Orientierungseffekte auftreten, die das Entropieglied verändern. Eine Übereinstimmung des Experiments mit Gleichung (107) kann also wohl nur in sehr verdünnten Lösungen erwartet werden, und ob die experimentellen Werte für C dann ein Maß für die Wechselwirkungen der Moleküle A und D allein darstellt, ist bei den vielen Vernachlässigungen und Voraussetzungen nicht mit Sicherheit gegeben. Dieser Schluß drängt sich um so mehr auf, als Gleichung (107) auch ohne Vernachlässigung von Z_{LD} und Z_{LA} aus (105) zu erhalten ist, wobei allerdings

$$C = (Q-1)Z_{LA} + Z_{AD} - \frac{Q-1}{Q} Z_{LD} \frac{v_A}{Q} \qquad \text{ist.}$$

4. Der Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Interpretation der Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz

In der einschlägigen Literatur findet man eine Reihe von experimentellen Untersuchungen über die Partialdrucke binärer Mischungen, deren Ergebnisse sich sowohl vom physikalischen wie auch vom chemischen Standpunkt aus erklären lassen. Es erhebt sich somit die Frage, ob die Deutung des wahren Sachverhalts nicht eine subjektive Ansicht des betreffenden Autors ist. Diese Fragestellung, die in der Literatur zu harten Kontroversen geführt hat, kann durch die folgenden Überlegungen geklärt werden.

Die chemische Interpretation nach DOLEZALEK nimmt bei positiven Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz Übermolekülbildung der Teilchen einer Sorte und bei negativer Abweichung Molekülbildung zwischen Teilchen ungleicher Sorte an. Damit es zu dieser Molekülbildung kommt, muß im ersten Falle die Wechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen einer Sorte besonders groß sein, während sie im zweiten Falle zwischen ungleichen Teilchen größer als zwischen gleichen ist. Dies ist aber genau der Grundgedanke der von SCATCHARD gegebenen physikalischen Interpretation der Abweichungen, so daß die grundlegenden Annahmen beider Erklärungen identisch sind. Trotzdem tritt explizit ein wesentlicher Unterschied der beiden Auffassungen auf, denn nach DOLEZALEK beruht die Assoziation sowohl der gleichen wie der ungleichen Teilchen untereinander auf der Bildung stöchiometrisch wohl definierter Molekülverbindungen mit thermodynamisch definierten Gleichgewichtskonstanten, während in die physikalische Interpretation von SCATCHARD weder stöchiometrisch definierte Molekülverbindungen noch Gleichgewichtskonstanten eingehen.

Die experimentellen Ergebnisse bei Systemen mit negativen Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz lassen sich jedoch in vielen Fällen nur dann mit der Annahme von Molekülverbindungen in Einklang bringen, wenn man ein System simultaner Gleichgewichte nach dem Schema

$$iA + jD = A_iD_j \quad \text{(mit i und j von 1 bis } \infty\text{)} \qquad \text{(V)}$$

annimmt. Diesem Schema entsprechen natürlich eine ganze Anzahl geeignet zu wählender Gleichgewichtskonstanten K_{ij}, mit denen die experimentellen Daten anzugleichen sind. Das gelingt auch in den meisten Fällen. Dieser Erfolg ist aber keineswegs ein Beweis für das wirkliche Vorhandensein dieser Gleichgewichte, da von der mathematischen Seite aus betrachtet, dieses Verfahren letztlich darauf hinausläuft, eine experimentell gegebene Kurve (Dampfdruckkurve) durch geeignete Wahl von Parametern (K_{ij}-Werten) anzugleichen. In solchen

Fällen wird man mindestens eine physikalische Interpretation der experimentellen Ergebnisse in Erwägung ziehen müssen. Als Grundlage der Diskussion kann dann wieder Gleichung (107) bzw. Gleichung (106) dienen. Das Vorzeichen von C entscheidet dann über die Richtung der Abweichung vom RAOULTschen Gesetz.

Nach SCATCHARD hat man in der Lösung nun keine Molekülbildung, sondern eine Art Schwarmbildung zwischen den Teilchen gleicher bzw. ungleicher Sorte vorzustellen, und in der Tat gelang es später HILDEBRAND und WOOD (Lit.19), die SCATCHARDsche Gleichung (100) auf rein statistischem Wege durch Integration einer kontinuierlichen Verteilungsfunktion abzuleiten. Die oben gestellte Frage, ob die Wahl zwischen physikalischer und chemischer Interpretation eine subjektive Ansicht des Autors ist, kann jetzt verneint werden. Sie muß vielmehr in folgender Weise gestellt werden: Wann ist eine Schwarmbildung anzunehmen, und wann eine Entstehung wohl definierter Molekülverbindungen? Zur Beantwortung dieser Frage müssen die hauptsächlichen Ursachen für eine spezifische Wechselwirkung zwischen Teilchen gleicher und ungleicher Sorte kurz skizziert werden.

a) Orientierungseffekt. Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment neigen im allgemeinen stärker zur Assoziation als Moleküle ohne Moment. Nach KEESOM (Lit.20) ist das mittlere Anziehungspotential $\bar{U}$ zwischen isolierten Dipolen gegeben durch Gleichung (108):

$$\bar{U} = \frac{-2q_1^2 q_2^2}{3r^6 k_0 T} \qquad (108)$$

Die Wechselwirkungsenergie ist somit empfindlich abhängig von der Größe der Dipolmomente der wechselwirkenden Komponenten und deren Entfernung voneinander. Wesentlich für eine Dipol-Dipol-Assoziation ist nun, daß nach Anlagerung eines Dipolmoleküls die Anziehungskräfte des herausgegriffenen Dipolmoleküls nicht abgesättigt sind, da es sich um eine elektrostatische Feldwirkung handelt. Es kann also nicht mit der Bildung stöchiometrisch definierter Molekülverbindungen gerechnet werden, da je nach der Entfernung der nächsten Dipolmoleküle eine mehr oder minder starke Wechselwirkung auftritt.

b. Wasserstoffbrückenbindung. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden: Die Bindungsenthalpie der Wasserstoffbrückenbindung ist größer als zwei kcal. Es kann eine Assoziation zu Zweiermolekülen erfolgen, für die die Carbonsäuren als Dämpfe oder in nichtwässerigen Lösungsmitteln (Benzol) ein Beispiel bilden. Eine geringe experimentell beobachtete Assoziation über die Zweiermolekülbildung hinaus wäre in diesem Falle, wo ringförmige Assoziation auftritt,

$$2\ R\text{-}C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix} \rightleftharpoons R\text{-}C\begin{matrix}O\cdots\cdots H\text{———}O\\O\text{———}H\cdots\cdots O\end{matrix}C\text{-}R \qquad (VI)$$

auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen (Physikalische Deutung). Die stöchiometrische Doppelmolekülbildung wird somit überlagert von einer physikalisch zu interpretierenden Assoziation.

Bei speziell gebauten Molekülen , die zur Wasserstoffbrückenbindung befähigt sind, kann jedoch auch eine Kettenassoziation auftreten.

$$\begin{aligned} n\ H\text{-}F &\rightleftharpoons H\text{-}F\cdot\cdot H\text{-}F\cdot\cdot H\text{-}F\cdot\cdot H\text{-}F \cdots\cdots \\ h\ ROH &\rightleftharpoons \underset{\displaystyle R}{O\text{-}H}\cdot\cdot\underset{\displaystyle R}{O\text{-}H}\cdot\cdot\underset{\displaystyle R}{O\text{-}H}\cdot\cdot\underset{\displaystyle R}{O\text{-}H} \cdots\cdots \end{aligned} \qquad (VII)$$

Nur in solchen Fällen können experimentell beobachtete höhere Assoziationsgrade durch die chemische Interpretation wiedergegeben werden.

Die Bindungsenthalpie der Wasserstoffbrückenbindung ist kleiner als zweikcal.. Nun kommt es nicht mehr zu stöchiometrisch definierten Molekülverbindungen (z.B. HCHO..HCHO oder $R_2C{=}O..HCCl_3$). Die Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz müssen in diesen Fällen physikalisch interpretiert werden.

c. Elektronendonator-akzeptor-wechselwirkung. Die eine der wechselwirkenden Komponenten, wie z. B. BF_3, als Elektronenakzeptor besitzt eine unvollständige Elektronenkonfiguration, während das Donatormolekül ein oder mehrere Atome mit einsamen Elektronenpaaren besitzt, z.B. R_2O. Bei der Bildung einer Molekülverbindung nach dem Schema

$$R_2O + BF_3 = R_2O..BF_3 \qquad \text{(VIII)}$$

geht die sp^2-Bindung des Bors in eine sp^3-Bindung über. Die entstandene Molekülverbindung ist somit valenzmäßig abgesättigt. Die Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz wären bei diesem und analogen Systemen durch das chemische Bild zu interpretieren. Machen die experimentellen Ergebnisse die Annahme höherer Assoziate notwendig, z.B.

$$n\,R_2O + BF_3 = (R_2O)_n \cdots BF_3 \qquad \text{(IX)}$$

dann wären diese höheren Assoziate durch das physikalische Bild zu interpretieren.

d. Dispersionskräfte. Muß die Wechselwirkung zwischen den Molekülen den LONDONschen Dispersionskräften zugeschrieben werden, dann kann die Abweichung vom RAOULTschen Gesetz nur durch das physikalische Bild sinnvoll interpretiert werden.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, daß die Art der Interpretation von Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz davon abhängt, welche Kräfte in dem betrachteten System überwiegen. Dieses wiederum hängt weitgehend von den speziellen Eigenschaften der beteiligten Moleküle ab. Eine Beschreibung der Systeme nach einer der zwei Methoden wird immer dann ohne Schwierigkeiten möglich sein, wenn einer der Effekte die anderen sehr stark überwiegt. Um so weniger das der Fall ist, um so problematischer wird die Beschreibung der Systeme mit der chemischen oder der physikalischen Interpretation allein. Es ist schon erwähnt worden, daß eine Beschreibung mit der chemischen Methode immer erreicht werden kann, wenn man genügend viele simultane Gleichgewichte postuliert, d.h. genügend viele Parameter zur Beschreibung der Dampfdruckkurve heranzieht. Andererseits ist es auch möglich, die physikalische Interpretation auszudehnen, indem man Gleichung (107) als eine Potenzreihe in $(1-x_i)$ auffaßt, die nach dem quadratischen Glied abgebrochen wurde und deren konstantes und lineares Glied Null ist. Man verwendet dann Gleichungen mit höheren Potenzen von $(1-x_i)$, also von der Art

$$RT \ln a_i = RT \ln x_i + C(1-x_i)^2 + D(1-x_i)^3 + E(1-x_i)^4 + \ldots \qquad (109)$$

Auch mit solchen Gleichungen sind die Aktivitätskurven immer zu beschreiben, doch haben die Konstanten C, D und E dann keinen eindeutigen physikalischen Sinn mehr. Man weiß nur, daß sie von der Dimension einer Energie sein müssen und nicht nur die differentielle Mischungswärme, sondern auch die partiellen Restentropien enthalten.

Die Beschreibung mit Hilfe von Gleichungen der Form (109) ist vor allem in sog. irregulären Lösungen notwendig, in denen schon recht weitgehende Orientierungen zwischen den Molekülen eintreten und die damit einen Übergangsfall zwischen dem Gültigkeitsbereich der reinen physikalischen zur reinen chemischen Interpretation darstellen.

Will man auch in solchen Übergangsfällen eine Abschätzung der relativen Stärke der Wechselwirkungen erreichen, dann kan man auf die chemischen Potentiale nur dann zurückgreifen, wenn man sich auf einen in jedem Fall vergleichbaren Zustand bezieht. Ein solcher ist der Grundzustand einer ideal verdünnten Lösung; hier ist die reversible Überführungsarbeit des einen Mischungspartners aus der ideal verdünnten Lösung (in der die Komponente den Druck 1 haben soll) in den idealen Gaszustand ein relatives Maß für die Stärke der Wechselwirkungen zwischen diesem und dem Lösungsmittel. Die Differenz der chemischen Potentiale dieser Zustände kann hinwiederum durch die Konstante des HENRYschen Gesetzes ausgedrückt werden,

denn es gilt

$$\mu_{Gas} = \mu_{oGas} + RT \ln p_i$$

$$\mu_{Lös} = \mu_{oLös} + RT \ln x_i$$

Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale einander gleich, d.h. es gilt

$$\mu_{oLös} - \mu_{oGas} = RT \ln \frac{p_i}{x_i} = RT \ln h \qquad (110)$$

Nun wird bei starken Wechselwirkungen zwischen den Molekülen das HENRYsche Gesetz nicht erfülltsein; in diesem Fall liegt keine ideal verdünnte Lösung vor, und man ist gezwungen, den h-Wert für diesen Fall durch Extrapolation der experimentell gefundenen Daten auf unendliche Verdünnung zu erhalten. So erhält man reversible Überführungsarbeiten des HCl aus vergleichbaren Zuständen in den idealen Gaszustand; diese müssen gegen die Wechselwirkungsenergien zwischen HCl und (Heptan + Substanz D) geleistet werden. Werden verschiedene Substanzen D in Heptan gelöst, dann ist die relative reversible Arbeit, HCl aus der Mischung in den Gaszustand überzuführen, offenbar nur von der Wechselwirkung zwischen dem HCl und der Substanz D abhängig. In dieser Methode hat man eine Möglichkeit, auch in Systemen, die auf der Grenze zwischen physikalischer und chemischer Interpretation stehen, relative Abstufungen von Affinitäten der Substanzen D zu HCl anzugeben.

Nach dem Gesagten ist man in der Lage, aus rein thermodynamischen Daten, wie Dampfdrucken, die relativen Stärken der zwischenmolekularen Wechselwirkung zwischen Mischungspartner entweder aus Gleichgewichtskonstanten oder aus chemischen Mischpotentialen zu bestimmen. Beide Methoden haben verschiedene Anwendungsbereiche und überschneiden sich in einem Gebiet, in dem der Begriff der chemischen Bindung unscharf wird und kontinuierlich in den rein physikalischer Wechselwirkung übergeht. Dieses Bild ist, weil der Thermodynamik entnommen, frei von speziellen Annahmen über die Natur der Wechselwirkungen und deshalb sehr allgemein anwendbar.

V. Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

1. Der Bezugszustand.

Für die chemische Interpretation der Meßergebnisse benötigt man die Kenntnis der Partialdampfdrucke des HCl über einer Lösung in n-Heptan. Auf diesen müssen alle Messungen an ternären Systemen bezogen werden.

Für die Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in n-Heptan gilt das HENRYsche Gesetz innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut. Jedoch stimmt die experimentell bestimmte Gerade des HENRYschen Gesetzes nicht mit derjenigen überein, die nach dem RAOULTschen Gesetz bei idealer Löslichkeit des HCl in Heptan zu erwarten wäre. Es ist vielmehr eine positive Abweichung vom RAOULTschen Gesetz zu bemerken. Dies ist aus Abb. 12 sofort ersichtlich. Die Daten für den Dampfdruck von reinem HCl zwischen -85° und 0° wurden den International Critical Tables entnommen. Die dort angegebenen Zahlen gehorchen der Gleichung (111):

$$\log p = 7{,}4020 - 849{,}75/T \qquad (111)$$

Diese Gleichung wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate durch die 10 angegebenen Meßpunkte gelegt.

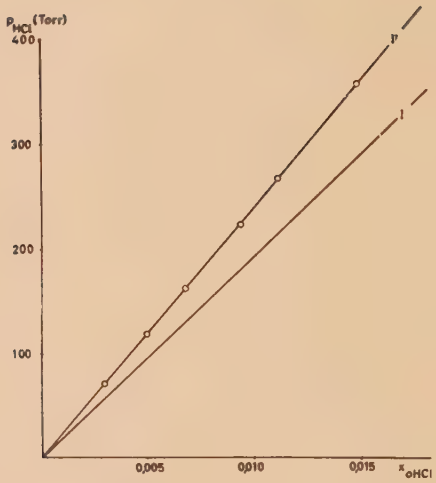

Abb. 12 Partialdampfdruck des HCl über n-Heptan bei T = 272,9° abs. I = RAOULTsches Gesetz; II = experimentelle Werte.

Es fragt sich nun, auf welche Einflüsse dies Verhalten zurückzuführen ist. Stellt man sich auf den Boden der chemischen Interpretation, dann sind positive Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz auf Übermolekülbildung einer der beteiligten Komponenten (oder beider) zurückzuführen. Daß das Lösungsmittel Heptan Übermoleküle bildet, kann wohl als sehr unwahrscheinlich ausgeschlossen werden; also wird man auf die Annahme geführt, daß HCl in Heptan solche Übermoleküle, etwa $(HCl)_2$ bilden sollte. Derartige Vorgänge können nach Gleichung (48), Seite 32, ohne weiteres berechnet werden. Mit Hilfe dieser Gleichung findet man, da das HENRYsche Gesetz erfüllt ist, naturgemäß auch K_{AA}-Werte, die mit dem Experiment in befriedigender Übereinstimmung stehen. Berechnet man aus den K_{AA}-Werten bei 272,9° und 258,4° abs. die Dissoziationswärme, dann folgt ein Wert von 4,9 kcal/Mol, ein Wert, der mit der Vorstellung einer Wasserstoffbrückenbindung zu vereinbaren wäre.

Obwohl die Versuchsergebnisse mit Hilfe der Vorstellung einer Doppelmolekülbildung des HCl in der Heptanlösung gut vereinbar sind, erhebt sich die Frage, ob den berechneten Werten der Assoziationskonstanten K_{AA} ein physikalischer Sinn zukommt, oder ob es sich lediglich um eine mathematische Beschreibung der Meßgrößen handelt. Diese Frage ist berechtigt, da sich eine Assoziationskonstante bei Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes immer berechnen läßt, und der vernünftige Wert der Dissoziationswärme kann als Beweis für die Richtigkeit des Modells allein nicht ausreichen.

Wie berechtigt dieser Einwand ist, ersieht man daraus, daß das Dipolmoment des HCl im Gaszustand mit dem in Hexanlösung ungefähr übereinstimmt (Lit.22). Ein Unterschied im Verhalten des HCl in Heptan gegenüber dem in Hexan ist wohl kaum zu erwarten, und so spricht dieser Befund gegen die Annahme von Doppelmolekülen in der Lösung. Sowohl bei Kettenassoziation als auch bei Quadrupolassoziation wären größere Änderungen des Dipolmoments zu erwarten.

Demnach ist man gezwungen, sich auf den Boden der physikalischen Interpretation zu stellen. Hierzu bietet sich Gleichung (110) an, da das HENRYsche Gesetz erfüllt ist. Man ist also berechtigt, die Lösung von HCl in Heptan als ideal verdünnte Lösung anzusehen und die Lösung

als Bezugssystem für alle anderen Lösungen zu betrachten.

In einer idealen verdünnten Lösung sind definitionsgemäß die differentiellen Mischungswärmen konstant, in Grundzuständen Null. Da die Lösung des HCl in Heptan als solcher gewählt wurde, ist in Gleichung (107) C = 0. Immer, wenn das HENRYsche Gesetz gilt, muß C notwendigerweise Null sein, weil in diesem Falle ja der Ausdruck $\log p_i/(p_{oi}x_{oi})$ keine Funktion von $(1-x_i)^2$ sein kann. Aus diesem Grunde kann Gleichung (107) auch für die Bestimmung relativer Abstufungen der Stärken zwischenmolekularer Wechselwirkungen dann, wenn eine Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes gefunden wird, nicht herangezogen werden.

2. Die ternären Systeme

Betrachten wir das System Heptan/HCl nun also als einen Bezugszustand, dann werden alle Änderungen, die bei Zugabe kleiner Mengen einer dritten Substanz auftreten, durch die Wechselwirkungen bedingt sein, die von dieser dritten Substanz auf Heptan und HCl ausgeübt werden. Wählt man Substanzen, deren Wechselwirkung mit Heptan klein sind gegenüber denen mit HCl - und das ist bei den meisten organischen Substanzen der Fall - dann kann man die Änderungen des Partialdruckes von HCl und damit der HENRY-Konstanten direkt als Maß für die Größe dieser Wechselwirkungen betrachten.

Wie schon erwähnt wurde, gibt die Differenz der beiden chemischen Grundpotentiale des HCl in der Lösung und in dem idealen Gaszustand die reversible Überführungsarbeit eines Mols HCl aus der Lösung in den Gaszustand wieder. Diese Arbeit muß gegen die Attraktionskräfte der anderen Molekeln geleistet werden, stellt also ein relatives Maß der Stärken der zwischenmolekularen Wechselwirkung der in Heptan gelösten Stoffe D mit HCl dar. Um diese Betrachtungen auch auf Lösungen ausdehnen zu können, über denen der HCl-Partialdampfdruck nicht dem HENRYschen Gesetzt gehorcht, trägt man die Werte für $p_i/p_{oi} = h(x_i)$ gegen den Einwaagemolenbruch des HCl auf und extrapoliert auf $x_i = 0$. Dadurch erhält man den Wert für die HENRY-Konstante dieser Lösung bei unendlicher Verdünnung an HCl. Diese Zahlen sind den HENRY-Konstanten der Lösungen, in denen die Partialdampfdrucke dem HENRYschen Gesetz folgen, direkt vergleichbar und stehen ebenfalls in direkter Beziehung zu der Differenz der Grundpotentiale des HCl in Lösung und Gas. Sie sind also ebenfalls ein Maß für die reversible Überführungsarbeit des HCl aus der ideal verdünnten Lösung in den Gaszustand wie jene. Die HENRY-Konstanten der folgenden Tabelle 6 sind größtenteils durch Extrapolation gewonnen; eine gute Erfüllung des HENRYschen Gesetzes ließ sich nur bei den Substanzen Heptan, CCl_4, Äthylnitrat und Diphenyläther feststellen. In den übrigen vermessenen Systemen waren die Zahlen für p_i/x_i mehr oder weniger starke Funktionen von x_i.

Tabelle 6. HENRY-Konstanten h für HCl in ternären Systemen.

	h ($x_A \to 0$)						
Substanz T =	200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
Heptan	5150	6750	9020	11560	14560	19270	24040
CCl_4	5160	6710	9050	11660	14950	19770	24600
Äthylnitrat	3190	4510	6550	8910	12060	16720	21900
Diphenyläther						15760	20890
Anisol		2340	3870	5870	8850	13550	18500
Nitrobenzol							17800
o.-Nitrotoluol						13080	18100
ß,ß'-Dichlordiäthyläther						11900	17300
Diäthylsulfid	204	440	930	1720	3250	6500	11400
Dibenzyläther						5880	10300
Dioxan				980	1850	4120	7500
Dibutyläther	40	93	250	500	1000	2700	5200
Dipropyläther	40	93	250	500	1000	2700	5200

Forts. Tabelle 6 $h \quad (x_A \to 0)$

Substanz	T = 200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
Diäthyläther	20	49	140	335	750	1930	4000
Tetrahydropyran	12	31	93	250	540	1360	2600
Tetrahydrofuran	6,3	18	53	140	320	1000	2100

Diese hier gegebene Betrachtungsweise liefert also eine Möglichkeit, die Stärken der Wechselwirkung verschiedener organischer Stoffe mit HCl miteinander zu vergleichen, ohne daß über den Zustand der Lösung irgend eine Hypothese gemacht zu werden brauchte. Das ist allerdings nur durch die beschriebene Extrapolation zu erreichen. Ist die Wechselwirkung der Substanzen D mit HCl sehr stark, dannfindet man auch keine annähernde Bestätigung des HENRYschen Gesetzes. Es erhebt sich nun die Frage nach einer Modellvorstellung über die Vorgänge, die in den Lösungen ablaufen - die Frage nach der Gültigkeit der chemischen oder der physikalischen Interpretation.

Fügt man der Lösung von HCl in Heptan verschiedene Substanzen D zu, dann bemerkt man eine umso größere Abnahme des Partialdrucks von HCl, um so stärker die Wechselwirkung zwischen der Substanz D und HCl ist. Ist diese Wechselwirkung schwach, dann ist das HENRYsche Gesetz erfüllt; je stärker sie wird, um so mehr sind die Partialdampfdruckkurven gekrümmt. So macht sich die Affinität der Moleküle D zu HCl immer mehr bemerkbar und ist auch in großer Verdünnung nicht zu übersehen. Nimmt man an, daß die Lösung nicht mehr ideal, sondern regulär ist, dann sollte nach der physikalischen Betrachtungsweise Gleichung (107) gelten. Das ist aber auch nicht näherungsweise der Fall; die von dieser Gleichung geforderte Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Zusammensetzung der Lösung ist viel zu schwach. Es muß dies Versagen von (107) auf Unstimmigkeit einer oder mehrerer Voraussetzungen beruhen; die Lösungen sind sicher nicht regulär. Wenn die Lösungen aber als irregulär anzusprechen sind, dann ist das Entropieglied nicht mehr von vornherein gegeben, und das Glied $\log p_i/p_{oi}x_{oi} = \log f_i$ hat dann nicht mehr lediglich die Bedeutung einer differentiellen Mischungswärme. Zwar kann man die Aktivitätsfunktion durch eine Reihenentwicklung nach Art der Gleichung (109) erfassen, doch ist mit einer derartigen Darstellung für das vorliegende Problem nichts gewonnen, weil den Koeffizienten dieser Gleichung keine physikalisch eindeutige Bedeutung zugewiesen werden kann. Es ist also wohl möglich, die Versuchsergebnisse im Sinne der physikalischen Interpretation durch eine Funktion zu erfassen und quantitativ wiederzugeben, doch ist dieses Verfahren zu allgemein, als daß es ein Maß für die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung der gelösten Substanz mit HCl zu liefern vermöchte. Als solches kann nur das chemische Potential des HCl in der Lösung angesehen werden, und deshalb empfiehlt sich das Verfahren, das schon zu Tabelle 6 geführt hat.

Wenn in der Lösung nun nichtnur schwache, sondern sehr starke Kräfte zwischen den Molekülen wirksam sind, Kräfte, die stark genug sind, um zu stöchiometrisch definierten Molekülverbindungen zu führen, wird man zur Beschreibung der relativen Abstufung der Stärken der zwischenmolekularen Wechselwirkung mit HCl wegen

$$\Delta G = -RT \ln K_{AD} \qquad (112)$$

die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$A + D = AD \qquad (I)$$

heranziehen. Zu ihrer Ermittlung benutzt man die Gleichung (70)

$$K_{AD} = \frac{f_A}{1-f_A} \cdot \frac{(1-x_{oA})^2}{Q} - f_A x_{oA} \frac{Q-(1-x_{oA})}{Q} \qquad (70)$$

Aus den experimentellen Daten der Tabelle 5 ergeben sich nun die folgenden Zahlen für K_{AD}:

Tabelle 7.

Zahlenwerte für K_{AD} nach Gleichung (70).

a) Tetrahydrofuran ($K_{AD} \cdot 10^4$)

x_{oA} T =	200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
0,005	-	1,28	0,93	5,95	11,38	23,8	46,2
0,010	-	1,68	1,23	5,57	8,95	21,0	42,9
0,015	0,41	1,58	1,67	4,48	8,48	19,7	41,0
0,020	0,51	1,39	1,94	4,29	8,67	18,9	39,7
0,025	0,50	1,28	2,73	4,24	8,67	19,0	38,0
0,030	0,42	1,06	2,04	4,10	8,52	18,7	36,1
0,035	0,31	0,86	1,80	3,67	7,81	17,4	34,7
0,040	0,20	0,61	1,34	3,00	6,81	15,7	32,1
0,045	0,07	0,16	0,05	1,57	4,76	12,9	28,3
0,050	-	-	-	-	0,29	8,9	23,0
0,055	-	-	-	-	-	3,6	18,7

Tetrahydropyran ($K_{AD} \cdot 10^4$)

0,005	-	3,81	6,67	9,76	17,05	31,9	53,3
0,010	0,71	3,34	5,02	8,91	15,00	29,9	54,4
0,015	0,83	2,91	4,56	7,80	13,48	28,0	53,1
0,020	0,78	2,41	4,24	6,99	12,95	28,2	52,9
0,025	0,67	1,95	3,75	6,60	12,19	26,9	51,4
0,030	0,52	1,48	3,35	6,16	11,81	25,4	49,4
0,035	0,49	1,41	3,02	5,72	11,24	23,9	45,5
0,040	0,50	1,13	2,50	5,04	10,33	22,4	43,0
0,045	0,16	0,49	1,36	3,47	7,95	19,3	39,8
0,050	-	-	-	-	3,71	15,6	35,5
0,055	-	-	-	-	-	11,6	26,6

Diäthyläther ($K_{AD} \cdot 10^4$)

0,005	1,66	2,52	4,77	13,7	20,9	46,3	89,9
0,010	1,46	2,78	5,45	11,3	21,6	46,2	86,7
0,015	1,25	2,55	5,80	10,6	22,9	44,0	85,1
0,020	1,29	2,22	5,84	10,7	21,0	42,7	82,3
0,025	1,17	2,48	5,61	10,4	19,0	39,4	79,7
0,030	1,40	2,50	5,55	10,1	17,0	40,0	75,0
0,035	1,41	2,54	4,99	9,8	16,8	37,7	70,8
0,040	1,17	2,30	4,41	8,6	15,3	35,3	68,5
0,045	0,49	1,78	3,02	6,7	12,2	31,5	61,5
0,050	-1,22	-0,91	0,26	3,3	7,8	27,9	58,0
0,055	-5,06	-5,19	-4,04	-1,4	1,3	23,2	51,8

Di-n-Propyläther ($K_{AD} \cdot 10^4$)

0,005	4,16	6,38	11,62	16,1	33,5	84,6	125,9
0,010	2,92	5,60	11,10	18,4	33,1	69,2	125,7
0,015	2,52	5,49	10,33	17,7	31,8	68,1	122,0
0,020	2,35	5,09	9,57	17,2	32,1	65,7	118,9
0,025	2,39	5,01	8,95	16,2	30,8	63,0	115,5
0,030	2,29	4,47	8,48	15,5	29,8	60,9	111,4
0,035	2,22	4,13	7,86	14,9	28,2	58,5	107,6
0,040	1,92	3,64	6,90	13,4	26,1	53,7	103,0
0,045	1,14	2,47	5,10	10,6	22,4	50,0	98,5
0,050	-0,75	-0,38	1,86	6,6	17,6	44,4	91,5
0,055	-4,13	-4,93	-3,29	1,3	13,0	35,8	87,8

x_{oA} T =	200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
Di-n-butyläther ($K_{AD} \cdot 10^4$)							
0,005	4,16	6,38	11,62	16,1	33,5	84,6	125,9
0,010	2,92	5,60	11,10	18,4	33,1	69,2	125,7
0,015	2,52	5,49	10,35	17,7	31,8	68,1	122,0
0,020	2,36	5,09	9,57	17,2	32,1	65,7	118,9
0,025	2,39	5,01	8,95	16,2	30,8	63,0	115,5
0,030	2,29	4,47	8,48	15,5	29,8	60,9	111,4
0,035	2,22	4,13	7,86	14,9	28,2	58,5	107,6
0,040	1,92	3,64	6,90	13,4	26,1	53,7	103,0
0,045	1,14	2,47	5,10	10,6	22,4	50,0	98,5
0,050	-0,73	-0,38	1,86	6,6	17,6	44,4	91,5
0,055	-4,13	-4,93	-3,29	1,3	13,0	35,8	87,8
Dioxan ($K_{AD} \cdot 10^4$)							
0,005				40,5	65,3	123	211
0,010				38,3	63,8	122	221
0,015				37,9	67,4	129	226
0,020				40,0	68,8	132	222
0,025				41,9	73,2	134	222
0,030					78,8	141	231
0,035					78,0	146	243
0,040					76,4	144	259
0,045					77,3	148	242
0,050					77,0	145	231
0,055					73,1	138	218
Dibenzyläther ($K_{AD} \cdot 10^4$)							
0,00610						198	334
0,01234						177	327
0,01813						171	305
0,02491						170	286
0,03102						155	272
0,03783						140	263
0,04335						134	249
Diäthylsulfid ($K_{AD} \cdot 10^4$)							
0,00655	17,7	30,1	49,5	78,6	129,7	238	395
0,01085	17,9	29,5	47,4	76,8	128,6	234	390
0,01654	16,5	26,0	44,8	76,5	126,4	230	391
0,02075	16,0	27,2	43,4	73,0	123,5	223	368
0,02593	15,0	24,1	43,7	70,8	115,9	219	363
0,03039	14,5	22,6	39,7	65,9	111,9	211	357
0,03596	12,1	20,1	35,7	59,9	106,2	207	343
0,04131	9,4	16,2	30,5	56,4	96,2	191	317
ß,ß'-Dichlordiäthyläther ($K_{AD} \cdot 10^4$)							
0,00613						813	1313
0,01181						612	1078
0,01689						615	1039
0,02164						598	1001
0,02766						510	1009
0,03234						537	991
o.-Nitrotoluol ($K_{AD} \cdot 10^4$)							
0,00293						1039	1440
0,00697						927	1350
0,01134						936	1400
0,01596						970	1410
0,01955						915	1390
0,02378						887	1390
0,02801						868	1360

x_{oA}	T = 200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
Nitrobenzol ($K_{AD} \cdot 10^4$)							
0,00413							1810
0,00660							1840
0,01148							1420
0,01580							1470
0,02045							1580
0,02514							1510
0,02955							1600
Anisol ($K_{AD} \cdot 10^4$)							
0,00547		234	334	466	709	1116	1580
0,01134		208	309	442	672	1034	1490
0,01471		197	306	433	666	1024	1490
0,01918		195	288	418	653	1006	1470
0,02294		184	281	419	656	980	1440
0,02871		170	269	392	658	965	1410
0,03441		167	255	378	685	947	1240
Diphenyläther ($K_{AD} \cdot 10^4$)							
0,00454						2330	3420
0,01120						2060	3220
0,01719						1950	2900
0,02349						1880	3130
Äthylnitrat ($K_{AD} \cdot 10^4$)							
0,00417	803	869	1098	1330	2050	2940	5390
0,00905	666	858	1164	1500	2080	2940	4270
0,01037	599	753	1065	1440	2190	2910	3940
0,01373	632	918	1187	1500	2150	2990	4180
0,01755	686	867	1128	1450	2060	2730	3690
0,02342	629	856	1126	1470	2140	2970	3930
0,03000	577	737	1066	1350	2040	2760	4480

Die Ergebnisse der Berechnungen nach der chemischen Interpretation der Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz zeigen in fast allen Fällen (Ausnahme Dioxan, dessen HCl-Partialdampfdruckkurve flacher verläuft als die der übrigen der Messung unterworfenen Stoffe) einen deutlichen Gang der K_{AD} mit dem Einwaagemolenbruch des HCl. Deshalb ist man geneigt, der chemischen Methode auch in diesem Falle die Berechtigung abzusprechen, wenn sie nicht von verschiedenen unabhängigen Seiten gestützt würde. Es sind Lösungen von Äthyläther und HCl in Tetrachlorkohlenstoff auf ihr Ultrarotspektrum untersucht worden (Lit.23). Die Autoren fanden in an HCl verdünnten Lösungen eine Bande bei 2850 cm^{-1}, die der HCl-Bande zukommt. Diese Bande verschwindet bei Steigerung der Menge des HCl allmählich. An ihre Stelle tritt eine neue Bande bei 2415 cm^{-1}, die einer Wasserstoffbrückenbindung zugeschrieben wird. Dieser Befund deutet auf eine chemische Veränderung der Mischungspartner, die man also auch in der Heptanlösung annehmen sollte. Weiter wird ein solches chemisches Gleichgewicht durch die Tatsache nahegelegt, daß man die Molekülverbindung aus Dimethyläther und HCl hat rein erhalten können. (Lit.24).

Die chemische Interpretation ist also in diesem Falle sicher berechtigt. Es fragt sich nun, warum die Zahlenwerte für K_{AD} nicht konstant gefunden werden. Der Grund hierfür wird darin zu suchen sein, daß sich nicht nur ein Gleichgewicht 1:1 einstellt, sondern darüber hinaus noch ein zweites der Art

$$AD + A = A_2D$$

anzunehmen ist. Das würde mit dem Befund GREBERs (Lit.25) übereinstimmen, der bei Mischungen von HCl mit Äther bei der molaren Zusammensetzung 2:1 ein Dichtemaximum gefunden hat.

Zur Prüfung dieser Annahme wird auf Gleichung (85) zurückgegriffen:

$$K_{A_2D} = \frac{2K_{AD}x_A + x_A^2}{K^o_{AD} - K_{AD}} \qquad (85)$$

Zur Auswertung dieser Gleichung müssen die nach Gleichung (70) erhaltenen K_{AD} gegen x_{oA} aufgetragen und gegen $x_{oA} = 0$ extrapoliert werden. Führt man das durch, dann erhält man die Zahlenwerte von Tabelle 8.

Tabelle 8.

Werte für $K^o_{AD} \cdot 10^4$, extrapoliert aus den Zahlen der Tabelle 7.

	K^o_{AD}						
Substanz T =	200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
Tetrahydrofuran	0,8	1,6	3,2	6,2	11,0	25	46
Tetrahydropyran	1,0	1,9	3,8	7,1	12,6	29	55
Diäthyläther	1,6	3,1	6,2	11,5	21,0	48,5	88
Dipropyläther	3,0	5,5	10,5	18,6	33,9	72,5	127
Dibutyläther	3,0	5,5	10,5	18,6	33,9	72,5	127
Dioxan				39,7	72,6	136	230
Dibenzyläther						204	348
Diäthylsulfid	19	31	51	80	132	243	402
ß,ß'-Dichlordiäthyläther						707	1116
o.-Nitrotoluol						1030	1460
Nitrobenzol							1530
Anisol		230	340	480	685	1080	1580
Diphenyläther						2055	3170
Äthylnitrat	632	837	1120	1510	2000	2890	3900

In der vorstehenden Tabelle 8 sind die Konstanten für Dioxan, o.-Nitrotoluol, Nitrobenzol, Diphenyläther und Äthylnitrat nicht durch Extrapolation, sondern durch Mittelwertbildung aus den Einzelwerten in Tabelle 7 berechnet worden. Hier sind schon die K_{AD} annähernd konstant, so daß man schließen muß, das zweite Gleichgewicht sei nur in ganz untergeordnetem Maße - wenn überhaupt - erfüllt.

Die Zahlenwerte von K^o_{AD} stellen ein reziprokes Maß für die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung der betreffenden Moleküle mit HCl dar. Um so kleiner K^o_{AD} ist, um so stärker ist die Wechselwirkung der jeweiligen Substanzen D mit HCl. Die betrachteten Substanzen lassen sich also an Hand der K^o_{AD} in eine Reihe nach fallenden Stärken ihrer zwischenmolekularen Wechselwirkungen mit HCl anordnen, wie es in Tabelle 8 schon geschehen ist. Die Reihenfolge der Stoffe stimmt mit der Abstufung überein, die man aus den HENRY-Konstanten nach Tabelle 6 erhält.

Es muß jetzt noch festgestellt werden, inwieweit den K^o_{AD} Realität zukommt. Es müssen sich dann mit ihrer Hilfe K_{A_2D} berechnen lassen, die wenigstens annähernd konstand sind. Leider ist die Extrapolation der K_{AD} mit ziemlichen Unsicherheiten behaftet, und die K^o_{AD} sind deshalb nicht besonders genau. Da bei der Berechnung der K_{A_2D} im Nenner der Gleichung (85) die Differenz $K^o_{AD} - K_{AD}$ auftritt, wirken sich die Fehler in K_{AD} und in K^o_{AD} in in den K_{A_2D} besonders stark aus. Deshalb sind die K_{A_2D} nur in weiten Grenzen konstant zu erwarten, besonders bei stärker zwischenmolekularer Wechselwirkung mit HCl, bei der die Dampfdrucke über den Mischungen an sich schon klein und deshalb ihr Absolutwert unsicherer als bei den schwächeren Wechselwirkungen sind. Es mag deshalb genügen am Beispiel einer Substanz mit mittelstarker Wechselwirkung mit HCl, des Diäthylsulfids, bei dem die Extrapolation sicher genug durchgeführt werden kann, die größenordnungsmäßige Konstanz der K_{A_2D}-Werte zu zeigen. Die entsprechenden Werte sind in der folgenden Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9.

Werte für K_{A_2D} an Diäthylsulfid

x_{oA} T =	200,8	209,6	220,3	230,8	241,6	258,4	272,9
0,00655	0,0080	0,032	0,049	0,124	0,148	0,233	0,364
0,01085	0,0157	0,036	0,036	0,098	0,218	0,225	0,368
0,01654	0,0080	0,016	0,036	0,162	0,235	0,258	0,669
0,02075	0,0062	0,036	0,041	0,109	0,210	0,219	0,259
0,03039	0,0073	0,029	0,056	0,098	0,149	0,225	0,315
0,03596	0,0053	0,035	0,058	0,092	0,156	0,257	0,293
0,04131	0,0041	0,035	0,057	0,107	0,136	0,209	0,229
Mittel	0,0076	0,032	0,050	0,114	0,189	0,233	0,304

Die chemische Interpretation der Ergebnisse von Dampfdruckmessungen über Mischungen aus Heptan, Chlorwasserstoff und einer dritten Komponente führt also zu folgendem Bild: In erster Linie bildet sich aus der Substanz D und dem Chlorwasserstoff eine Molekülverbindung der Zusammensetzung 1:1. Darüber hinaus ist noch ein weiteres Gleichgewicht zwischen der Molekülverbindung und dem Chlorwasserstoff anzunehmen, das zu einer Molekülverbindung der Zusammensetzung 1:2 führt.

Es erhebt sich nun noch die Frage, welcher Art die Bindung zwischen dem Molekül D und dem HCL-Molekül ist. Einen Hinweis darauf erhält man aus der Berechnung der Dissoziationsenthalpie der Molekülverbindungen aus der Temperaturabhängigkeit der K^{o}_{AD}-Werte aus Tabelle 8. Aus den Zahlen für die Temperaturen T_6 = 258,4 und T_7 = 272,9° erhält man folgende Enthalpiewerte:

Tabelle 10.

Dissoziationsenthalpien ΔH der Molekülverbindungen und Verdampfungswärmen des HCl aus der Lösung. Erstere ermittelt aus der Temperaturabhängigkeit von K^{o}_{AD}, letztere aus der Temperaturabhängigkeit der (extrapolierten) HENRY-Konstanten in kcal/Mol.

Substanz	ΔH	W_A
Tetrahydrofuran	5,89	7,17
Tetrahydropyran	6,18	6,26
Diäthyläther	5,76	7,04
Di-n-propyläther	5,42	6,33
Di-n-butyläther	5,42	6,33
Dioxan	5,08	5,79
Dibenzyläther	5,16	5,41
Diä thylsulfid	4,87	5,43
ß,ß'-Dichlordiäthyläther	4,41	3,61
o.-Nitrotoluol	3,37	3,14
Anisol	3,66	3,01
Diphenyläther	4,19	2,73
Äthylnitrat	2,90	2,61
Tetrachlorkohlenstoff	-	2,11
n-Heptan	-	2,14

Die Enthalpiewerte der vorstehenden Tabelle stützen die Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung. Daß es sich nicht um "Oxoniumsalze" handelt, ist auf Grund der Zersetzlichkeit und Flüchtigkeit der Komplexe schon länger bekannt. In Übereinstimmung damit zeigen die hier untersuchten Lösungen auch keine über die Eigenleitfähigkeit des Heptans hinausgehende Leitfähigkeit.

Aus diesem Grunde kann man auch nicht von einer "Basizität" der untersuchten Stoffe sprechen, denn eine Basizität ist immer mit einem Protonenübertritt verbunden.

3. Die relative Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung der untersuchten Substanzen mit Chlorwasserstoff.

In den vorangegangenen Abschnitten wurde versucht, darzulegen, daß man sowohl auf Grund einer physikalischen wie einer chemischen Interpretation der Meßergebnisse zu einer relativen Abstufung der Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung der betreffenden Substanzen mit HCl gelangt. In der physikalischen Interpretation sind die HENRY-Konstanten bzw. die reversiblen Überführungsarbeiten aus der ideal verdünnten Lösung in den Gaszustand als Maß für die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung anzusehen. Die chemische Interpretation liefert Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Molekülverbindungen 1:1, die wiederum ein relatives Maß für die Stärke dieser Wechselwirkungen darstellen. Beide Methoden liefern gleiche Abstufungen.

Tabelle 11.

Relative Abstufung der Stärke zwischenmolekularer Wechselwirkung von Substanzen D mit HCl bei 272,9° abs.

Substanz D	h	$K^{o}_{AD} \cdot 10^{4}$
Tetrachlorkohlenstoff	24600	
n-Heptan	24040	
Äthylnitrat	21900	3900
Diphenyläther	21100	3170
Anisol	18500	1580
Nitrobenzol	17800	1530
o.-Nitrotoluol	18100	1460
ß,ß'-Dichlordiäthyläther	17300	1116
Diäthylsulfid	11400	402
Dibenzyläther	10300	348
Dioxan	7500	230
Di-n-butyläther	5200	127
Di-n-propyläther	5200	127
Diäthyläther	4000	88
Tetrahydropyran	2600	55
Tetrahydrofuran	2100	46

In Tabelle 11 hat also von den betrachteten Substanzen CCl_4 die geringste, Tetrahydrofuran die stärkste Affinität zu HCl. Diese Abstufung bleibt über den ganzen der Messung unterworfenen Temperaturbereich die gleiche.

Aus Tabelle 11 geht hervor, daß sowohl die physikalische wie auch die chemische Interpretation der Ergebnisse zum gewünschten Resultat führt. Es erhebt sich nun die Frage, ob wirklich in der Lösung Molekülverbindungen vorliegen, die eine definierte Zusammensetzung haben, oder ob es sich lediglich um besonders starke Solvatationsvorgänge handelt - ob also die physikalische oder die chemische Interpretation die richtige ist.

Es konnte bei der Diskussion der Gleichung (70) festgestellt werden, daß bei Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes k e i n e Komplexbildung zu erwarten ist. Andererseits sind starke Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz schwer anders als durch chemische Wechselwirkungen zu erklären, zumal derartige Molekülverbindungen rein isoliert werden konnten (Lit.24). Man wird so zwangsläufig auf die Hypothese geführt, die chemische und die physikalische Interpretation als Beschreibung von Grenzfällen aufzufassen. Zwischen diesen existieren alle Übergänge. Besonders deutlich wird das am Fall des Anisols. Während bei den höheren Temperaturen der Partialdruck des HCl über HCl/Anisol/Heptan-Lösungen dem HENRYschen Gesetz folgt, ist bei tiefen Temperaturen diese Partialdampfdruckkurve deutlich gekrümmt. Das HENRYsche Gesetz gilt hier nicht mehr; man ist geneigt, dies Verhalten auf eine schwache chemische Komplexbildung bei diesen niedrigen Temperaturen zurückzuführen. Daß bei höheren Temperaturen, wenn überhaupt, dann nur eine verschwindende Komplexbildung erfolgt, geht aus einem Befund von BUSWELL.

RODEBUSH und ROY (Lit.23) hervor, die bei Mischungen aus HCl und Anisol keine nennenswerte Änderung der Grundschwingung des HCl fanden. Auch hier ist also - im Gegensatz zu Lösungen von HCl in Diäthyläther, s. S. 51 - höchstens eine sehr geringe Bildung einer Molekülverbindung anzunehmen. Anisol steht damit gewissermaßen auf der Grenze zwischen physikalischer und chemischer Interpretation der Meßergebnisse.

Man kommt somit zu dem Schluß, daß beide Interpretationen berechtigt sind. Die chemische ist es um so mehr, um so stärker die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen D und dem HCl sind, die physikalische, wenn diese Wechselwirkungen schwach sind.

Vergleicht man die zur Messung gelangten Substanzen untereinander, dann sieht man, daß bei den aliphatischen Äthern ohne weitere Substituenten die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung mit HCl groß ist. Verlängerung der Alkylkette bewirkt eine geringe Abnahme. Eintritt von Phenyl in diese Kette setzt die Wechselwirkung erheblich herab, und zwar um so mehr, um so näher der Phenylkern am Sauerstoff steht. Daraus kann gefolgert werden, daß die Phenyle induktiv auf die am Sauerstoff befindlichen freien Elektronenpaare einwirken. Im gleichen Sinne wirkt der Substituent Chlor. Ester wie Äthylnitrat und aromatische Nitroverbindungen haben gegen HCl eine schwache Affinität, doch ist diese bei den Nitrokörpern stärker als beim Grundkörper Benzol. Steht der Äthersauerstoff in einem aliphatischen Ringsystem, dann wird die Stärke der Wechselwirkung mit HCl im Vergleich zu den offenkettigen Äthern noch erhöht. Dies ist vielleicht im Hinblick auf Anthocyanidine und ähnlich gebaute Substanzen von Interesse. Bei Ersatz des Äthersauerstoffs durch Schwefel wird die Stärke der Wechselwirkung mit HCl stark herabgesetzt.

VI. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1) Der Partialdampfdruck des HCl über Lösungen aus Heptan, HCl und einer dritten Komponente zeigt gegenüber dem Partialdampfdruck des HCl über Lösungen von HCl in Heptan allein in den meisten Fällen eine Erniedrigung. Nur im Falle des Tetrachlorkohlenstoffs tritt eine minimale Erhöhung ein.

2) Bei einigen Substanzen gehorchen die Partialdampfdrucke des HCl dem HENRYschen Gesetz. Um so stärker die Abweichungen vom Verhalten in reiner Heptanlösung werden, um so stärker sind die Partialdampfdruckkurven gekrümmt.

3) Die Interpretation der Ergebnisse ist nach einer physikalischen und einer chemischen Methode möglich. Die Messungen führen in beiden Fällen zu übereinstimmenden relativen Abstufungen in der Stärke ihrer zwischenmolekularen Wechselwirkung mit HCl in Heptan-Lösung.

4) Als Maß für diese Wechselwirkung der Substanz D mit HCl wird die Gleichgewichtskonstante K°_{AD} benutzt (Chemische Interpretation der Meßergebnisse). Bilden sich keine stöchiometrischen Molekülverbindungen, dann wird die chemische Potentialdifferenz zwischen der ideal verdünnten Lösung und dem idealen Gaszustand des HCl als Maß für die Stärke seiner Wechselwirkung mit der in Heptan gelösten Komponente D verwendet (Physikalische Interpretation der Meßergebnisse).

5) In der physikalischen Interpretation wird die reversible Überführungsarbeit des HCl aus einer idealisierten verdünnten Lösung in den idealen Gaszustand - ausgedrückt durch die Konstante des HENRYschen Gesetzes - als Maß für die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung des HCl mit der ge-

lösten Substanz benutzt. Bei Systemen, die dem HENRYschen Gesetz nicht folgen, werden die Zahlen $h_x = p_A/x_A$ gegen x_A aufgetragen und auf verschwindenden Molenbruch x_A extrapoliert.

6) In der chemischen Interpretation werden Gleichgewichtskonstanten einer Bildung von Molekülverbindungen zwischen HCl und der jeweiligen Komponente D berechnet. Diese Konstanten sind ein (reziprokes) Maß für die Stärke der Wechselwirkung des HCl mit der jeweils in Heptan gelösten Substanz.

7) Der Vergleich der Wechselwirkungen des HCl mit den verschiedenen Stoffen D zeigt, daß Substituenten mit π-Elektronen diese Wechselwirkung herabsetzen. Die Wirkung der Substituenten ist um so stärker, je näher sie an die die Wechselwirkung bedingende Atomgruppierung (Äthersauerstoff usw.) herantreten.

8) Die chemische Interpretation erfordert die Annahme zweier simultaner Gleichgewichte, da die gebildete 1:1-Molekülverbindung noch ein zweites Molekül HCl anzulagern vermag.

9) Die relative Abstufung der Stärke zwischenmolekularer Wechselwirkungen des HCl mit verschiedenen Substanzen ist bei den in dieser Arbeit berücksichtigten Substanzen von der Temperatur unabhängig.

10) Die in der chemischen Interpretation anzunehmenden Molekülverbindungen werden durch eine Wasserstoffbrückenbindung zusammengehalten. Das wird belegt durch die Dissoziationsenthalpien der Komplexe, die zwischen 3 und 6 kcal/Mol liegen.

VII. Symboltabelle.

A	Kurzbezeichnung für HCl
B	2. Virialkoeffizient
C	SCATCHARD-Konstante
D	Allgemeine Bezeichnung der auf ihre Wechselwirkung mit HCl untersuchten Substanzen
G	Freie Enthalpie
H	Enthalpie
K_{ij}	Gleichgewichtskonstanten der Reaktion i + j = ij
L	Lösungsmittel
N	Gesamtmolzahl im Gleichgewichtszustand
N_o	Gesamtmolzahl der Einwaage
Q	Abkürzung für $1 + (n_{oL}/n_{oD})$
R	Gaskonstante
S	Entropie
T	Absolute Temperatur
V	Gesamtvolumen
W_i	Verdampfungswärme des Stoffes i aus der Lösung
a_i	Aktivität der Komponente i einer Mischung
d	Dichte
f	Aktivitätskoeffizient
g	statistisches Gewicht
h	HENRY-Konstante
h_i	Differentielle Mischungswärme
i, j	allgemeiner Index, Hinweis auf einen beliebigen Bestandteil einer Mischung
k	Abkürzungskonstante
k_o	BOLTZMANN-Konstante
m	Masse
n_i	Molzahl im Gleichgewicht, Komponente i
n_{oi}	Einwaagemolzahl, Komponente i
o	Index für reine Substanzen bzw. Einwaagen
p	Druck

p_i	Partialdampfdruck der Komponente i
p_{oi}	Partialdampfdruck der Komponente i in idealem Zustand
q	Dipolmoment
r	Volumenbruch
s	Skalenteil
s_i	Restentropie
t	Celsiustemperatur
u	Kohäsionsenergie
v_i	Molvolumen der Komponente i
v_o	Meßvolumen zur Einwaage des HCl
v'	Korrektur am Volumen
v	Volumen von Pyknometern
w	Volumen von Ampullen
x_i	Molenbruch der Komponente i im Gleichgewicht
x_{oi}	Molenbruch der Komponente i in der Einwaage
z	Kohäsionsenergiedichte
Ψ	Eigenfunktion
μ_i	Chemisches Potential der Komponente i
μ_{oi}	Chemisches Grundpotential
φ	Fugazität

VIII. Literaturverzeichnis

1. G.KORTÜM, W.M.VOGEL, Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.phys.Chem. 59, 16 (1955)
2. W.STROHMEIER und K.NÜTZEL, Z.Elektrochem.Ber.Bunsenges.phys. Chem. 59, 538 (1955)
3. A.ECHTE, Diplomarbeit 1954
4. BROWN und BRADY, J.Am.Chem.Soc.74, 3570 (1952)
5. International Critical Tables
6. TAYLOR und SMITH, J.Am.Chem.Soc. 44, 2457 (1922)
7. BINGHAM, Am.chem.Journ. 43, 287 (1910)
8. D.R.STULL, Ind.Engng.Chem. 39, 517 -40 (1947)
9. LANDOLT-BÖRNSTEIN Tabellen
10. P.T.WHITE, D.G.BERNARD-SMITH und F.A.FIDLER, Ind.Engng.Chem. 44, 1430 (1947)
11. J.W.GOODEVE, Trans.Farad.Soc. 30, 501 (1934)
12. International Critical Tables
13. E.R.SMITH, J.Res.Natl.Bur.Stand 24, 229 (1940)
14. F.DOLEZALEK, Z.phys.Chem. 64, 727, 1908
15. F.DOLEZALEK und A.SCHULZE Z.Phys.Chem. 86, 445 (193)
16. F.DOLEZALEK, Z.Phys.Chem. 86, 445 (1918)
17. G.SCATCHARD, Chem.Rev. 8, 321 (1931)
18. G.KORTÜM, Einführung in die chemische Thermodynamik, Göttingen 1949
19. J.H.HILDEBRAND und S.E.WOOD, J.chem.Phys. 1, 817 (1933)
20. W.H.KEESOM, Phys.Z. 22, 126 (1921); 23, 225 (1922)
21. International Critical Tables a.a.O.
22. SAN-ICHIRO MIZUSHIMA, J.chem.Soc.Japan 10, 167 (1935)
23. A.M.BUSWELL, W.H.RODEBUSH und M.F.ROY, J.Am.Chem.Soc. 60, 2528 (1938)
24. Ch.FRIEDEL, Ber.8, 642,777 (1875)
    O.MAASS und D.M.MORRISON J.Am.Chem.Soc. 45, 1675 (1923)
25. W.GREBER, Diplomarbeit Karlsruhe 1939

IX. Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitende Bemerkungen	1
II.	Problemstellung	2
III.	Experimenteller Teil	3
	1. Meßprinzip	3
	2. Substanzen	4
	3. Dichte der Substanzen als Funktion d.Temperatur	6
	4. Apparatur	7
	5. Experimentelle Ergebnisse	16
IV.	Allgemeine thermodynamische Überlegungen	28
	1. Das RAOULTsche Gesetz	28
	2. Die chemische Interpretation der Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz	29
	A. Das binäre System	29
	B. Das ternäre System	34
	3. Die physikalische Interpretation der Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz	38
	A. Das binäre System	38
	B. Das ternäre System	40
	4. Der Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Interpretation der Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz	42
V.	Diskussion der experimentellen Ergebnisse	45
	1. Der Bezugszustand	45
	2. Die ternären Systeme	47
	3. Relative Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkung der untersuchten Substanzen mit Chlorwasserstoff	54
VI.	Zusammenfassung	55
VII.	Symboltabelle	56
VIII.	Literaturverzeichnis	57
IX.	Inhalt	58

Lebenslauf.

Am 25. Dezember 1923 wurde ich in Köln geboren. Meine Eltern waren der Großhändler Gustav-Adolf Echte und seine Ehefrau Rita, geb. Henke.

Aufgewachsen bin ich in Berlin. Dort besuchte ich von Ostern 1930 bis Ostern 1934 die 157. Volksschule und ging dann zur Ulrich-von-Hutten-Schule, Oberschule für Jungen in Berlin-Lichtenrade über, an der ich am 19. März 1942 das Abitur ablegte.

Von April 1942 bis August 1945 war ich Soldat, zuletzt Leutnant d. Res.

Im Februar 1946 begann ich das Studium der Chemie an der Humboldt-Universität in Berlin, zum Wintersemester 1946/47 schrieb ich mich jedoch in Würzburg ein, wo ich seither studiert habe.

Hier legte ich Anfang 1949 das Diplom-Chemiker-Vorexamen, Ende 1952 das Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab.

Anschließend arbeitete ich zunächst bei Herrn Prof. Dr. K. Bennewitz über ein Verfahren zur näherungsweisen Berechnung der Molwärmen organischer Dämpfe, später bei Herrn Prof. Dr. G. Briegleb und Herrn Doz. Dr. W. Strohmeier über ein relatives Maß der Basenkonstante des Äthersauerstoffs und das Gleichgewicht Ätherchlorwasserstoff in Heptan. Auf Grund dieser Abhandlungen wurde mir der akademische Grad Diplom-Chemiker zuerkannt.

Seit April 1954 habe ich an meiner Dissertation gearbeitet, die der Fakultät vorliegt.

Von November 1953 bis Oktober 1955 habe ich als wissenschaftliche Hilfskraft das physikalisch-chemische Praktikum beaufsichtigt.

Seit dem 31. Mai 1952 bin ich verheiratet.

Ich habe mich bei keiner anderen Fakultät um den Doktorgrad beworben.

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK
WÜRZBURG EGLOFFSTEINSTR. 5